Darstellung von Polyboraten mit sperrigen tertiären Aminen und quaternären Ammoniumbasen in organischen Lösungsmitteln

Inaugural-Dissertation
zur Erlangung der Doktorwürde
des Fachbereichs Chemie
der Freien Universität Berlin

Ausgeführt im Institut für Anorganische Chemie
der Freien Universität Berlin
von
BERND BICHOWSKI
aus Bad Landeck

1977

Darstellung von Polyboraten
mit sperrigen tertiären Aminen und quaternären Ammoniumbasen
in organischen Lösungsmitteln

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde

des Fachbereichs Chemie

der Freien Universität Berlin

Ausgeführt im Institut für Anorganische Chemie

der Freien Universität Berlin

von

Bernd Bichowski

aus Bad Landeck

1. Gutachter: Prof. Dr. G. Heller

2. Gutachter: Prof. Dr. J. Fuchs

Tag der mündlichen Prüfung: 18. 5. 1977

Tag der Promotion:

Inhalt

1. Einleitung und Problemstellung

Das Gebiet der Polyborate zeichnet sich durch eine große Mannigfaltigkeit aus.
Früher [1)2)] wurden Polyborate mit organischen Kationen nur aus wässrigen Lösungen gewonnen. Eine neue Methode zur Darstellung von Salzen mit Isopolyanionen [3)] besteht in der Hydrolyse von Metallsäureestern in Gegenwart von Basen in wasserfreien organischen Lösungsmitteln. Die Zugabe von Basen [4)] bewirkt, daß die Polyanionen in Form von Salzen abgefangen werden. Somit führt die Hydrolyse eines in einem organischen Lösungsmittel gelösten Metallsäureesters zu einem Kondensationsprodukt, wobei vermutlich intermediär Isopolysäuren oder deren Ester auftreten.
Wie Heller [5)] in mehreren Abhandlungen darlegte, gelang es ihm, analog durch Hydrolyse von Tris(methoxy)boran neuartige Ammonium- und Kalium-Polyborate herzustellen. Bei dieser Methode der "Boresterhydrolyse" müssen die Konzentrationsverhältnisse optimal sein, damit sich definierte Polyborate bilden, d.h. Wasser darf nur in geringen Mengen angeboten werden, denn es soll nur als Reagens für die Hydrolyse des Esters und nicht als Lösungsmittel wirken. Die nach diesem Verfahren gewonnenen Produkte sind neben Salz, dem Isopolyborat, der aus dem Ester stammende Alkohol nach der Gleichung:

$$\text{Ester} + \text{Base} + \text{Wasser} \rightleftharpoons \text{Salz} + \text{Alkohol}$$

Die Reaktion kann nur dann quantitativ ablaufen, wenn Ester und Base im Überschuß vorliegen und das gebildete Salz im verwendeten Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch schwer löslich ist.

Der Unterschuß an Wasser gegenüber Base und Ester bewirkt, daß nur ein Teil des Esters hydrolysiert und kein Kristallwasser eingelagert wird. Unter diesen Umständen erlaubt die Zusammensetzung der Salze direkte Rückschlüsse auf ihre Struktur. Daß bei dieser Darstellungsmethode wirklich kristallwasserfreie Polyborate entstehen, wurde mit Hilfe von Protonenresonanzspektren bestätigt [6].

Wasser tritt in den so dargestellten Salzen mit Polyanionen nur in Form von Strukturwasser auf [7], das heißt in Form von OH-Gruppen. In die Hohlräume des Salzes werden dann anstelle des Wassers organische Moleküle geeigneter Größe aus dem Lösungsmittel eingelagert.

In Lösungen liegen fast immer mehrere Arten von Polyanionen im Gleichgewicht miteinander vor. Über die Art der Polyanionen ist bei den einzelnen Autoren kaum Übereinstimmung vorhanden [8][9][10][11]. Der Kondensationsgrad der möglichen Polyanionen hängt im wesentlichen vom p_K-Wert der verwendeten Base, den Konzentrationsverhältnissen und dem Wassergehalt im Hydrolysengemisch ab. Darüber hinaus dürfte die Polarität des Lösungsmittels ebenfalls von Einfluß auf die Bildung des Polyborats sein, d.h. die Löslichkeit der mit dem Kation möglichen Salze entscheidet darüber, welches Polyborat auskristallisiert.

Die nach der Methode der "Borsäureesterhydrolyse" hergestellten Polyborate unterliegen somit auch den sterischen Einflüssen des verwendeten Kations. Außerdem sinkt die Hydrolysegeschwindigkeit mit steigendem Raumbedarf des Alkoholrestes des verwendeten Esters [12], weil der nucleophile Angriff des Wassers bzw. des Hydroxylions auf

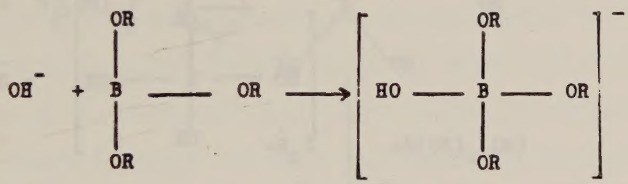
das zentrale Boratom infolge der ausgedehnten Peripherie des Moleküls erschwert wird. So sind unter sonst gleichen Bedingungen die Hydrolysegeschwindigkeiten bei Verwendung von Tris(methyl-, äthyl-, propyl- oder butyloxy)boran kaum unterschiedlich; erst Alkoholreste wie Amyl, Hexyl, Octyl oder Stearyl verringern die Hydrolysegeschwindigkeit in dieser Reihenfolge merklich [12]. Das ist leicht einzusehen, denn die Annäherung des Wassers an die trigonal-planare BO_3-Gruppe wird durch einen großen Alkoholrest oberhalb und unterhalb der Ebene der BO_3-Gruppierung erschwert. Demzufolge wird in dieser Arbeit ausschließlich Tris(methoxy)boran verwendet, da es mit diesem Ester schon in früheren Arbeiten gelungen ist, neuartige Polyborate herzustellen.

Über den Mechanismus der Hydrolyse des Tris(methoxy)borans ist noch nichts Genaues bekannt. Ein erstes Modell für basische Esterhydrolysen wurde von Ross [13] entworfen. Geschwindigkeitsbestimmend für die Gesamtreaktion ist dabei die Hydrolyse des jeweiligen Tris(alkoxy)borans, die mehr oder weniger schnell zur Borsäure führt. Darauf folgt mit konstanter Geschwindigkeit die viel langsamere Kondensation. Rein qualitativ läßt sich sagen, daß die eigentliche Hydrolyse mit ihrem Wasserverbrauch von der Kondensation unter Wasserlieferung überlagert wird. Die dabei wirksame Rollenverteilung zwischen Wasser und Hydroxylionen ist noch nicht vollständig aufgeklärt. Die stärker nucleophile Hydroxylgruppe sollte bevorzugt am elektronendefizitären Boratom angreifen. Dieser Mechanismus wäre dem der Carbonsäureesterhydrolyse vergleichbar, denn das Boratom übernimmt hier die Rolle des an Elektronen verarmten Kohlenstoffatoms der Carbonylgruppe [14].

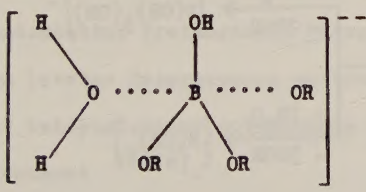


Beide Reagenzien, Wasser und OH^--Ionen, führen im ersten Reaktionsschritt zum gleichen Estersalz.

Unter dieser Annahme läßt sich die Reaktion folgendermaßen formulieren:

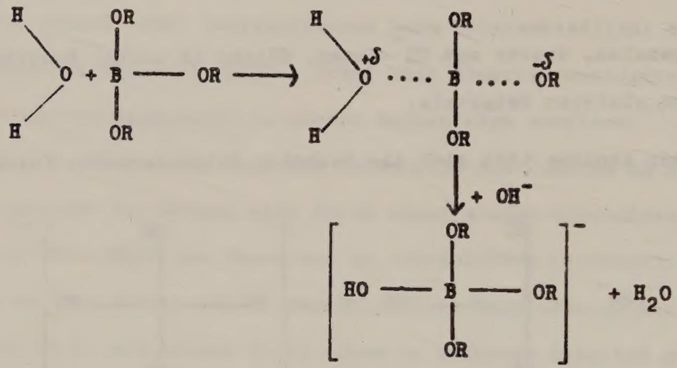


Das Tetrahydroxoboration ergibt sich aus der Aufrechterhaltung des vierbindigen Bor-Grundzustands nach der ersten Anlagerung einer OH-Gruppe an den Ester. Die drei Substitutionsschritte müßten dann jeweils über einen fünffach koordinierten Übergangszustand des Bors erfolgen [15], der für den ersten geschwindigkeitsbestimmenden Schritt folgendermaßen zu formulieren ist:



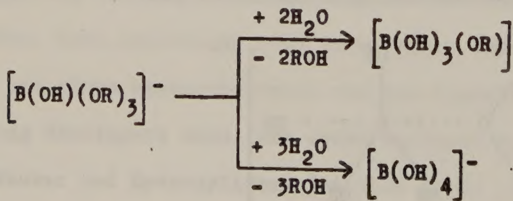
Aus den beiden Endprodukten der Borsäureesterhydrolyse, $B(OH)_3$ und $B(OH)_4$, bilden sich dann bei genügend großer Gesamt-Borkonzentration in Kondensationsreaktionen Polyborate [16].

Ein polarer Übergangskomplex mit dem ersten Hydrolyseschritt einer Wasseranlagerung wäre ebenfalls denkbar:



Die Bildung des polaren Übergangskomplexes wird dabei durch polare Lösungsmittel unterstützt [17].

Das Boratom wird dabei negativ geladen, außerdem sind durch die 8 Bindungselektronen die Abstände zwischen Bor und Ligand etwas aufgelockert, so daß es nunmehr zu einer Hydrolyse des Anions kommen kann:

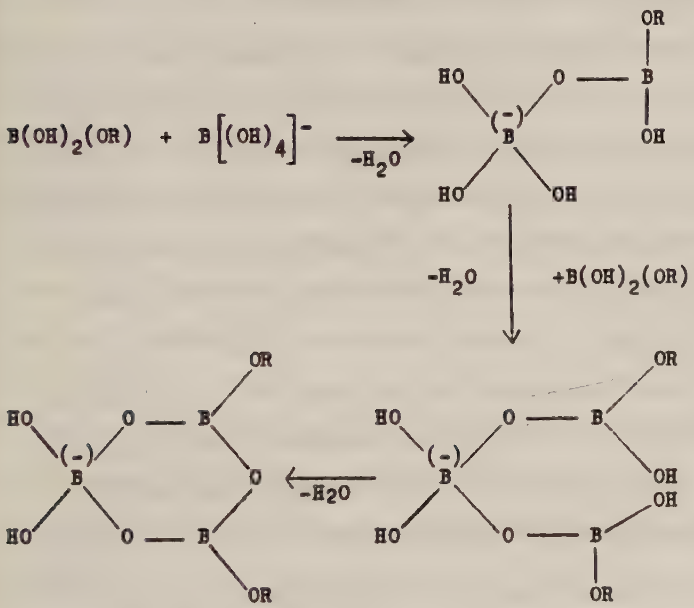


Je nach Wasserangebot können schließlich nacheinander die restlichen OR-Gruppen durch OH-Gruppen ersetzt werden. Es ist jedoch unwahrscheinlich, daß das Estersalz $[B(OH)(OR)_3]^-$ ohne Katalyse eine energiereiche basische Alkoxylgruppe abdissoziieren kann. Neben diesen Reaktionen könnten Wassermoleküle eine direkte Hydrolyse des Tris(methoxy)borans erzwingen, ohne daß das Bor vierbindig wird,

z.B.:

$$B(OR)_3 + 2H_2O \longrightarrow B(OR)(OH)_2 + 2ROH$$

Dieser Halbester reagiert weiter mit dem $B(OH)_4^-$-Anion unter Wasseraustritt nach folgendem Schema:



Das bei der Kondensation freiwerdende Wasser wird dann zur Hydrolyse der beiden letzten Estergruppen verbraucht. Das bei diesem Reaktionsablauf beispielsweise entstehende Triboration $[B_3O_3(OH)_4]^-$ ist in Lösung bekannt [16)18)].

Neueste Untersuchungen über Borsäureesterhydrolysen in basischen Medien [19)] haben gezeigt, daß der gesamte Reaktionsablauf in eine Fällungsphase und eine Umbildungsphase unterteilt werden kann. In der primären Fällungsphase werden schnelle hydrolytische Konkurrenzreaktionen, darauffolgend die langsameren Kondensationsreaktionen ablaufen. Im ersten Schritt, also während der Fällungszeit, wird

schon das Polyborat $\left[B_xO_y(OH)_z\right]^{-a}$ gebildet. Das Stehenlassen der frisch gefällten Salze in der Mutterlauge bewirkt dann die sekundäre Umbildung, d.h. die Veränderung des Kondensationsgrades in Richtung auf einen bestimmten, für jeden Ester charakteristischen Endwert des Kondensationsgrades im Polyborat.

Neben der Methode der "Boresterhydrolyse", die wegen ihrer Unterscheidungsmöglichkeit zwischen Struktur- und Kristallwasser eine wertvolle Ergänzung anderer Untersuchungsmethoden über den Zustand der festen Polyborate darstellt, werden in dieser Arbeit Polyborate dadurch gewonnen, daß in organischen Lösungsmitteln gelöste sperrige Basen mit nichtwässrigen Borsäurelösungen im Vakuum eingedampft werden.

In früheren Untersuchungen hatte es sich gezeigt [20], daß sperrige organische Kationen wegen ihres großen Raumbedarfs dazu neigen, Polyborate mit einer größeren Anzahl von Boratomen pro Struktureinheit und relativ wasserfreie Verbindungen zu bilden.

Polyborate mit N-haltigen Basen als Kationbildner werden auch ohne Anwesenheit von Wasser durch Zueinandergeben von beispielsweise Piperidin und Tris(methoxy)boran unter Zusatz katalytischer Mengen Methanol erhalten [21]. Dabei können die Reaktionsprodukte entweder als Lewis-Säure-Base Addukt mit einem Mol Solvatalkohol (I) oder als substituiertes Ammoniumsalz (II) formuliert werden:

I $R'_3N \longrightarrow B(OR)_3 \cdot ROH$ $R' =$ H oder Alkyl

II $\left[R'_3NH\right]^+\left[B(OR)_4\right]^-$ $R =$ Alkyl, Aryl

Aus ^{11}B-NMR-Spektren geht hervor, daß diese Verbindungen beim Lösen jedoch vollständig zu den Ausgangsstoffen dissoziieren.

Dabei ist das Lösungsmittel von Einfluß auf die Dissoziationsprodukte. Durch konduktometrische Messungen ist bekannt, daß bei Basen wie Piperidin und Äthylendiamin in Methanol oder Nitrobenzol die Ammoniumstruktur II zutrifft. Interessant ist weiterhin die Tatsache, daß Tris(alkoxy)borane nur Komplexe mit starken basischen Alkoxidionen bilden, während Tris(aryloxy)borane mit zahlreichen Aminen Ammoniumsalze bilden [22][23].

Auf Grund der vorliegenden Ergebnisse ist es naheliegend, die bisherigen Untersuchungen auf die Darstellung von Polyboraten mit sperrigen Kationen auszudehnen bzw. zu vervollständigen und die sich daraus ergebenden Fragen zu beantworten, ob die Raumerfüllung und/oder die Basizität der verwendeten Base einen Einfluß auf die entstehenden Salze haben. Eine systematische Einordnung von sperrigen Basen im Hinblick auf ihre Reaktionsfreudigkeit zur Bildung von Polyboraten wird am Ende der Arbeit gegeben.

In Fortführung der Arbeiten von Heller [24], der mehrere N-haltige organische Kationenbildner untersuchte, sollten nun Reihenfällungen vorgenommen werden mit solchen Basen, bei denen als Zentralion ein Atom der 5. Hauptgruppe fungiert. Durch zwei Versuchsreihen, bei denen 1.) das Zentralion konstant blieb und die Liganden und damit die Sperrigkeit größer wurden und 2.) der Ligand konstant gehalten und das Zentralion verändert wurde, sollten zunächst die bisherigen Arbeiten mit organischen Basen vervollständigt werden. Weiterhin sollten Versuchsreihen mit sperrigen tertiären Aminen und quaternären Ammoniumbasen nach den zuvor geschilderten Methoden durchgeführt werden. Dabei sind die Liganden der Basen so ge-

wählt, daß möglichst eindeutige Elektroneneffekte am Reaktionszentrum auftreten und die Reaktionsprodukte aus diesen Basen mit Hilfe dieser Elektroneneffekte gedeutet werden können.

2. Experimentelles

2.1. Herstellung der Ausgangssubstanzen

2.1.1. Absolutes Äthanol

Käufliches 99,6 %iges Äthanol wird mit Magnesium und CCl_4 absolutiert [25a] und zur Überprüfung des Wassergehaltes der Brechungsindex bestimmt [26]; n_D^{20} von 100 %igem Äthanol beträgt 1,3616, p_H-Wert = 7,3 (gemessen mit einer Glaselektrode).

2.1.2. Absolutes Methanol

Käufliches 99,5 %iges Methanol wird mit Magnesium absolutiert [25b].

2.1.3. Absolutes Aceton

Aceton p.A. der Firma Merck mit einem angegebenen Wassergehalt von 0,2 % wird über Phosphorpentoxid getrocknet [25c].

2.1.4. Absolutes Ligroin

Ligroin (K_p 95 - 110° C), das nur sehr wenig Wasser enthält, wird durch Einpressen von Natriumdraht getrocknet.

2.1.5. Tetraphenylphosphoniumhydroxid-Lösung

Es werden 4,2331g Tetraphenylphosphoniumbromid auf 50 ml mit abso-

lutem Äthanol aufgefüllt und gelöst. Diese Lösung wird zunächst durch einen Anionenaustauscher Permutit ESB 274 mit einer Tropfgeschwindigkeit von einem Tropfen pro drei Sekunden gegeben. Dabei verfärbt sich das Austauscherharz, und das Eluat zersetzt sich mit Wasser. Danach werden 4,2853 g des Salzes auf 50 ml mit absolutem Äthanol aufgefüllt und durch den Lewasorb-Anionenaustauscher Ac 50/OH gegeben. Der Austauscher, der in Pulverform vorliegt, wird vorher mehrere Male mit absolutem Äthanol behandelt, und die sich über der festen Oberfläche bildende trübe flüssige Phase wird immer wieder abdekantiert. Durch Perforation wird die äthanolische Salzlösung mit dem Austauscherharz zur Reaktion gebracht. Dabei bildet sich wiederholt eine trübe Flüssigkeit über der Festkörperoberfläche, und das Harz selbst verfärbt sich dunkelbraun. Anschließend wird durch einen Faltenfilter filtriert und mit absolutem Äthanol nachgewaschen. Bei der Bestimmung der Base durch potentiometrische Titration mit 0,1n Salzsäure zersetzt sich die Base sofort. Es fällt ein weißer flockiger Niederschlag aus.

2.1.6. Trimethylbenzylammoniumhydroxid-Lösung in Methanol

Es werden 50 ml der etwa 38 %igen Trimethylbenzylammoniumhydroxidlösung der Firma Merck auf 250 ml mit absolutem Methanol aufgefüllt. Die potentiometrische Titration mit 0,1n HCl ergibt einen Verbrauch von 4,575 ml. Die Baselösung ist daher 0,4575 molar.

2.1.7. Trimethylbenzylammoniumhydroxid-Lösung in Äthanol

Es werden etwa 30 g Trimethylbenzylammoniumchlorid der Firma Merck in absolutem Äthanol gelöst und durch den Anionenaustauscher Typ ESB 274 der Firma Permutit gegeben. Dieses Verfahren wird bei einer Tropfgeschwindigkeit von etwa einem Tropfen pro drei Sekunden solange durchgeführt, bis das Eluat halogenfrei ist. Durch Einengen im Vakuum wird es dann noch etwas konzentriert. Aufgrund potentiographischer Titration wird der Basegehalt mit 0,714 molar festgestellt. Es werden jeweils Baselösungen verschiedener Konzentrationen verwendet, die alle aus den Salzchloriden über Ionenaustauscher in der beschriebenen Weise hergestellt werden.

2.1.8. Triäthylbenzylammoniumhydroxid-Lösung in Methanol oder Äthanol

Beide Baselösungen werden in der geschilderten Darstellungsart durch Ionenaustausch der Salzlösungen, hergestellt durch Auflösen von Triäthylbenzylammoniumchlorid in Methanol oder Äthanol, mit dem Austauscher ESB 274 der Firma Permutit gewonnen.

2.1.9. Methanolische Borsäurelösung

Es wird eine etwa 2,5 molare Borsäurelösung durch Lösen von 40 g reiner Borsäure in absolutem Methanol und Auffüllen auf 250 ml hergestellt und verwendet.

2.1.10. Tris(methoxy)boran

Tris(methoxy)boran 98 %ig der Firma Merck wird nach Brauer [27] getrocknet und eingesetzt.

2.1.11. Triäthylamin

Triäthylamin der Firma Merck wird in 99 %iger Form eingesetzt. Die Base ist theoretisch 7,3 molar.

2.1.12. Tri-n-propylamin

Tri-n-propylamin der Firma Merck wird in 98 %iger Form eingesetzt. Die Base ist theoretisch 5,16 molar.

2.1.13. Tri-n-butylamin

Tri-n-butylamin der Firma Merck wird in 98 %iger Form eingesetzt. Die Base ist theoretisch 4,1 molar.

2.1.14. Trioctylamin

Trioctylamin der Firma Merck wird in 95 %iger Form eingesetzt. Die Base ist theoretisch 2,18 molar.

2.1.15. Tribenzylamin

98 %iges Tribenzylamin der Firma Merck wird in a) absolutem Aceton und b) in Butanol p.A. gelöst. Es werden eine 0,42 molare Baselösung in Aceton und eine 0,45 molare Baselösung in Butanol hergestellt.

2.1.16. Chloroform

99 %iges Chloroform der Firma Merck wird in reiner Form verwendet.

2.2. Apparatur und Fällungsvorgang

2.2.1. Methode der Esterhydrolyse

Bei der "Methode der Boresterhydrolyse" wird unter Feuchtigkeits- und CO_2-Ausschluß in einer von Jahr und Fuchs [28] entwickelten Apparatur (Abb. 1) gearbeitet.

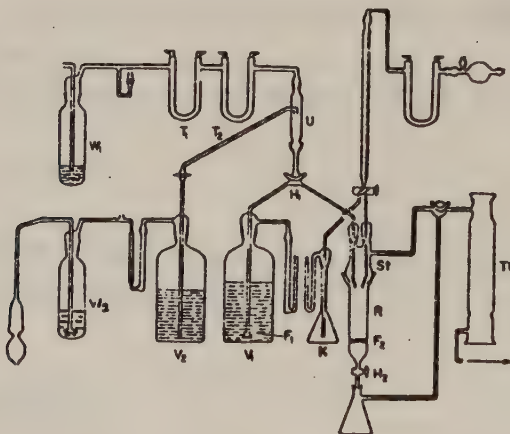


Abb. 1 Apparatur zur Hydrolyse von Metallsäureestern

Dabei wird Tris(methoxy)boran mit einer definiert wasserhaltigen Baselösung tropfenweise versetzt. Weil sich die Menge des eingepumpten Tris(methoxy)borans schlecht abmessen läßt, wird die Apparatur jedoch nicht in der beschriebenen Weise genutzt. Die Fällungen werden einzeln im abgenommenen Reaktionsgefäß R durchgeführt, und zwar in der Weise, daß zuerst Ligroin, dann das 98 %ige Tris-(methoxy)boran und dann die Baselösung ohne Wassergehalt mit Hilfe von graduierten Pipetten in das Reaktionsgefäß getropft werden,

welches zum Schutz gegen Luftfeuchtigkeit mit einem durchbohrten Gummistopfen und Trockenrohr versehen ist. Zum Schluß wird Wasser tropfenweise bis zur Fällung zugegeben.

"Variierte Boresterhydrolysenmethode"

Diese Methode wird noch dahingehend variiert, daß in weiteren Versuchsreihen ohne Ligroinzusatz gearbeitet, die drei Reaktionspartner Base/Ester/Wasser in berechneten Mengen zueinandergetropft und anschließend im Rotationsverdampfer im Vakuum bis fast zur Trockne eingedampft werden. Die Niederschläge werden mit absolutem Aceton unter Rückfluß gekocht, heiß in der Apparatur Abb. 1 abgesaugt und mit kaltem Ligroin gewaschen. Die abgesaugten Aceton- und Ligroinwaschlösungen werden wieder bis zur Trockne eingedampft. Die Kristallisate werden unter Ölpumpenvakuum über P_4O_{10} getrocknet und dann im Exsikkator aufbewahrt.

A Quaternäre Ammoniumhydroxid-Lösungen

In einer ersten Versuchsreihe wird als Base eine 0,4575 molare Trimethylbenzylammoniumhydroxidlösung in absolutem Methanol verwendet. Es werden die folgenden in Tabelle I gegebenen molaren Verhältnisse zur Reaktion gebracht.

Weiterhin wird eine 0,714 molare Trimethylbenzylammoniumhydroxidlösung in absolutem Äthanol verwendet (siehe Tabelle II).

Für die "variierte Boresterhydrolysenmethode" wird eine 1,9 molare Trimethylbenzylammoniumhydroxidlösung in absolutem Methanol und eine 0,545 molare Baselösung in absolutem Äthanol vorgelegt. Die Reaktionsansätze zeigt Tabelle III.

Tabelle I Fällung von Benzyltrimethylammoniumborat in Gegenwart von 5 ml 0,4575 m Benzyltrimethylammoniumhydroxidlösung in absolutem Methanol mit Zusatz von 10 ml absolutem Ligroin

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch			ml 98 %iger Borester (8,77 m)	ml Wasser
	Base	Ester	Wasser		
1	1	3,7	12	1,0	0,5
2	1	5,5	12	1,5	0,5
3	1	7,4	12	2,0	0,5
4	1	9,3	24	2,5	1,0
5	1	11,0	24	3,0	1,0
6	1	13,0	24	3,5	1,0
7	1	14,8	36	4,0	1,5
8	1	18,6	36	5,0	1,5
9	1	22,0	36	6,0	1,5
10	1	29,6	48	8,0	2,0

Tabelle II Fällung von Benzyltrimethylammoniumborat in Gegenwart von 5 ml 0,714 m Benzyltrimethylammoniumhydroxidlösung in absolutem Äthanol mit Zusatz von 10 ml absolutem Ligroin

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch			ml 98 %iger Borester (8,77 m)	ml Wasser
	Base	Ester	Wasser		
1	1	2,3	7,5	1,0	0,5
2	1	3,4	7,5	1,5	0,5
3	1	4,6	7,5	2,0	0,5
4	1	5,7	15,0	2,5	1,0
5	1	6,8	15,0	3,0	1,0
6	1	8,0	15,0	3,5	1,0
7	1	9,2	22,5	4,0	1,5
8	1	11,4	22,5	5,0	1,5
9	1	13,6	22,5	6,0	1,5
10	1	18,4	30,0	8,0	2,0

Tabelle III nach der "variierten Boresterhydrolysenmethode"

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Ester	Wasser	ml 1,9 m Base-lösung	ml 98 %iger Borester (8,77 m)	ml Wasser
1	1	2,3	14,6	10	5	5
2	1	4,6	14,6	10	10	5
3	1	6,9	14,6	10	15	5
4	1	9,2	14,6	10	20	5
5	1	18,4	29,2	10	40	10
6	1	2,4	12,75	20	3	2,5
7	1	4,8	12,75	20	6	2,5
8	1	7,2	12,75	20	9	2,5
9	1	9,6	15,3	20	12	3
10	1	19,2	30,6	20	24	6

In den Versuchen Nr. 6 - 10 wird eine 0,545 molare Trimethylbenzylammoniumhydroxidlösung in absolutem Äthanol vorgelegt.

Die zweite Versuchsreihe wird mit einer 0,475 molaren Benzyltriäthylammoniumhydroxidlösung in absolutem Methanol und einer 0,533 molaren Lösung der gleichen Base in absolutem Äthanol fortgesetzt. Die Bedingungen für die folgenden Fällungsreihen sind identisch mit denen der zuvor untersuchten quaternären Base. Über die eingesetzten und berechneten molaren Verhältnisse der Reaktionspartner geben die Tabellen IV - VI Auskunft.

<u>Tabelle IV</u> Fällung von Benzyltriäthylammoniumborat in Gegenwart von 20 ml 0,475 m Benzyltriäthylammoniumhydroxidlösung in absolutem Methanol mit Zusatz von 10 ml absolutem Ligroin

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch			ml 98 %iger Borester (8,77 m)	ml Wasser
	Base	Ester	Wasser		
1	1	1,84	5,85	2	1
2	1	3,69	11,7	4	2
3	1	7,38	11,7	8	2
4	1	14,76	14,63	16	2,5
5	1	14,76	23,4	16	4
6	1	14,76	29,26	16	5
7	1	18,46	29,26	20	5
8	1	18,46	35,1	20	6
9	1	27,7	58,5	30	10
10	1	27,7	87,76	30	15

<u>Tabelle V</u> Fällung von Benzyltriäthylammoniumborat in Gegenwart von 20 ml 0,533 m Benzyltriäthylammoniumhydroxidlösung in absolutem Äthanol mit Zusatz von 10 ml absolutem Ligroin

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch			ml 98 %iger Borester (8,77 m)	ml Wasser
	Base	Ester	Wasser		
1	1	1,64	5,2	2	1
2	1	3,28	5,2	4	1
3	1	6,56	10,4	8	2
4	1	13,12	13,0	16	2,5
5	1	13,12	20,8	16	4
6	1	13,12	26,0	16	5
7	1	16,45	26,0	20	5
8	1	16,45	31,3	20	6
9	1	26,68	52,15	30	10
10	1	26,68	78,23	30	15

Durch "variierte Esterhydrolysenmethode" werden in Versuch Nr. 1 - 5 10 ml 0,25 molarer Benzyltriäthylammoniumhydroxidlösung in absolutem Methanol und in Versuch Nr. 6 - 10 10 ml 0,31 molare Benzyltriäthylammoniumhydroxidlösung in absolutem Äthanol ohne Ligroinzusatz eingesetzt, siehe Tabelle VI.

Tabelle VI nach der "variierten Boresterhydrolysenmethode"

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch			ml 98 %iger Borester (8,77 m)	ml Wasser
	Base	Ester	Wasser		
1	1	1,75	6,6	0,5	0,3
2	1	3,5	11,1	1,0	0,5
3	1	8,77	11,1	2,5	0,5
4	1	17,54	22,2	5,0	1,0
5	1	35,0	45,0	10,0	2,0
6	1	1,4	5,4	0,5	0,3
7	1	2,8	9,0	1,0	0,5
8	1	7,0	9,0	2,5	0,5
9	1	14,0	18,0	5,0	1,0
10	1	28,0	36,0	10,0	2,0

B Tertiäre Basen

T r i ä t h y l a m i n : Es werden die drei Komponenten 7,3 molares Triäthylamin, 8,77 molares Tris(methoxy)boran und Wasser in berechneten molaren Verhältnissen ohne weiteren Lösungsmittelzusatz in einem Rundkolben zueinandergetropft. Dabei erwärmt sich das Reaktionsgemisch stark. Anschließend wird im Vakuumrotationsverdampfer bis fast zur Trockne eingedampft. Die zur Reaktion gebrachten Ansätze sind in Tabelle VII zusammengestellt.

Tabelle VII Fällung von Triäthylammoniumborat in Gegenwart von 7,3 m Triäthylamin

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Ester	Wasser	ml 7,3 m Triäthyl-amin	ml 98 %iger Borester (8,77 m)	ml Wasser
1	1	1,2	4,56	10	10	6
2	1	4,8	7,61	5	20	5
3	1	9,6	12,49	5	40	8
4	1	12,3	15,6	5	50	10
5	1	14,78	20,1	5	60	13
6	1	7,39	12,49	5	30	8
7	1	14,78	31,2	5	60	20
8	1	11,0	15,6	5	45	10
9	1	9,6	15,6	5	40	10
10	1	7,39	15,6	5	30	10

T r i - n - p r o p y l a m i n : Zu 5,16 molarer reiner Base werden 8,77 molares Tris(methoxy)boran und Wasser in berechneten molaren Verhältnissen zueinandergetropft. Schon bei der Zugabe des Esters zur Base tritt starke Rauchentwicklung auf, die Lösung wird milchig trüb und erwärmt sich. Durch starkes Rühren mit einem Magnetrührer löst sich der Rauch im Flüssigkeitsgemisch auf. Bei anschließender Wasserzugabe bilden sich erneut Nebel, die sich durch etwa 10-minütiges Rühren in der Flüssigkeit lösen. Im Vakuumrotationsverdampfer wird fast bis zur Trockne eingedampft, mit absolutem Aceton unter Rückfluß gekocht und heiß abgesaugt. Die abgesaugten Waschlösungen werden wieder eingedampft und gesondert untersucht. Die Reaktionsansätze sind in Tabelle VIII zusammengefaßt.

Tabelle VIII Fällung von Tri-n-propylammoniumborat in Gegenwart von 5,16 m Tri-n-propylamin

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Ester	Wasser	ml 5,16 m Tri-n-propylamin	ml 98 %iger Borester (8,77 m)	ml Wasser
1	1	1,69	5,38	10	10	5
2	1	3,39	10,76	5	10	5
3	1	5,09	10,76	5	15	5
4	1	6,79	10,76	5	20	5
5	1	10,19	21,5	5	30	10
6	1	10,19	15,08	5	30	7
7	1	13,59	21,5	5	40	10
8	1	15,29	21,5	5	45	10
9	1	16,9	21,5	5	50	10
10	1	6,79	21,5	5	20	10

T r i - n - b u t y l a m i n : In einer ersten Versuchsreihe werden zu der reinen 4,1 molaren Base Tri-n-butylamin die Reaktanden Tris(methoxy)boran und Wasser zueinandergetropft, wobei der Gehalt an Ester und Wasser langsam gesteigert wird. Die zweite Versuchsreihe (Versuch Nr. 6 - 11) arbeitet mit anderen molaren Verhältnissen im Reaktionsgemisch und engt dieses im Vakuum durch Rotationsverdampfung ein. Anschließend wird mit absolutem Aceton unter Rückfluß gekocht, heiß abgesaugt, mit kaltem Ligroin gewaschen und über P_4O_{10} 24 Stunden im Vakuum getrocknet. Die Ansätze sind in Tabelle IX zusammengefaßt.

Tabelle IX Fällung von Tri-n-butylammoniumborat in Gegenwart von 4,1 m Tri-n-butylamin

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Ester	Wasser	ml 4,1 m Tri-n-butylamin	ml 98 %iger Borester (8,77 m)	ml Wasser
1	1	2,13	6,78	10	10	5
2	1	2,13	10,17	10	10	7,5
3	1	4,26	6,78	5	10	5
4	1	4,26	10,17	5	10	7,5
5	1	8,52	10,17	5	20	7,5
6	1	1,02	5,2	52	25	20
7	1	3,2	13,56	10	15	10
8	1	8,5	27,12	5	20	10
9	1	12,83	27,12	5	30	10
10	1	17,11	27,12	5	40	10
11	1	5,34	13,56	10	25	10

Tribenzylamin: Es wird eine 0,42 molare Lösung von Tribenzylamin in absolutem Aceton vorgelegt. In polaren Lösungsmitteln löst sich die feste Base nicht bzw. schlecht. Schon durch zweitägiges Stehenlassen färbt sich die Lösung gelb. Die Reaktanden werden in berechneten molaren Verhältnissen unter starkem Rühren zueinandergetropft, und zwar in der Reihenfolge Base + Ester + Chloroform + Wasser. Letzteres wird in steigenden Konzentrationen zugesetzt. Bei diesen Reaktionsbedingungen der Hydrolysenmethode stellt sich heraus, daß eine Ausfällung oder Trübung des Reaktionsgemisches von der Rührgeschwindigkeit und der Rührdauer abhängt. Niederschläge bilden sich manchmal erst nach heftigem, bis zu 10-minütigem Rühren. Eine andere Besonderheit bilden einige Niederschläge, die sich an der Oberfläche der flüssigen Phase bilden und dort nach Ausschalten des Rührers koagulieren. Alle erhaltenen

Niederschläge werden abgesaugt und ohne nochmaliges Waschen mit Ligroin getrocknet. Die Mutterlaugen werden nochmals mit Ligroin versetzt und stehengelassen. Dabei bilden sich wiederholt Niederschläge aus. Die zur Reaktion gebrachten Ansätze gibt Tabelle X wieder.

<u>Tabelle X</u> Fällung von Tribenzylammoniumborat in Gegenwart von 10 ml 0,42 m Tribenzylamin in absolutem Aceton mit Zusatz von 7 ml Chloroform

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch			ml 98 % iger Borester (8,77 m)	ml Wasser
	Base	Ester	Wasser		
1	1	2,0	6,6	1	0,5
2	1	4,1	7,1	2	0,6
3	1	8,3	13,2	4	1,0
4	1	8,3	15,9	4	1,2
5	1	12,5	19,85	6	1,5
6	1	16,7	19,85	8	1,5
7	1	12,5	26,47	6	2,0
8	1	16,7	26,47	8	2,0
9	1	8,3	13,2	4	1,0
10	1	8,3	15,9	4	1,2

T r i o c t y l a m i n : Die reine farblose flüssige Base ist 95 %ig (2,18 molar). Durch den großen Anteil an hydrophoben Alkylgruppen löst sich Trioctylamin nicht mehr in Wasser. Es werden Base, Ester und Wasser in vorgelegten 20 ml Chloroform zueinandergetropft und das Gemisch kräftig gerührt. Die Wasserkonzentration wird bei jedem Reaktionsansatz nach jeweils 10 Minuten solange gesteigert, bis eine leichte Trübung einsetzt. Durch Absetzenlassen bilden sich so Niederschläge aus. Vereinzelt schwimmen diese auch auf der Flüssigkeitsoberfläche.

Die Mutterlaugen werden ebenfalls eingeengt und mit Ligroin versetzt. Folgende molare Verhältnisse werden zur Reaktion gebracht (siehe Tabelle XI).

Tabelle XI Fällung von Trioctylammoniumborat in Gegenwart von 2,18 m Trioctylamin mit Zusatz von 20 ml Chloroform

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Ester	Wasser	ml 98 %iger Borester (8,77 m)	ml Wasser
1	1	2	6,3/12,7	1	0,5/1,0
2	1	4	12,7/19,1	2	1,0/1,5
3	1	8	12,7/19,1	4	1,0/1,5
4	1	12	12,7/25,5	6	1,5/2,0
5	1	16	13,0/25,5	8	1,8/2,0
6	1	20	25,5	10	2,0
7	1	20	25,5	10	2,0
8	1	10	13,0	5	1,8
9	1	6	8,9	3	0,7
10	1	18	25,5	9	2,0

2.2.2. Polyborate nach der Methode des Eindampfens von in organischen Lösungsmitteln gelösten organischen Basen mit methanolischer Borsäurelösung

Bei dieser Methode wird jeweils eine Base in einem nichtwässrigen Lösungsmittel gelöst und mit einer methanolischen Lösung von Borsäure am Rotationsverdampfer im Vakuum unter Zwischenschaltung eines mit Natronkalk gefüllten Trockenturmes zwischen Wasserstrahlpumpe und Kühler bis zur Trockne eingedampft.

Eine 0,623 molare Benzyltrimethylammoniumhydroxidlösung in absolutem Methanol und eine 0,563 molare Baselösung in absolutem Äthanol werden mit einer 2,5 molaren methanolischen Borsäurelösung in

berechneten molaren Verhältnissen zueinandergegeben und eingedampft. Die entstehenden Kristallisate werden anschließend mit absolutem Aceton unter Rückfluß gekocht, abgesaugt, mit kaltem Ligroin gewaschen und unter Ölpumpenvakuum 24 Stunden über P_4O_{10} getrocknet. Die Ansätze sind in Tabelle XII zusammengefaßt.

Tabelle XII Fällung von Benzyltrimethylammoniumborat nach der "Eindampfmethode" in Gegenwart von 10 ml 0,623 m Benzyltrimethylammoniumhydroxidlösung in absolutem Methanol (Versuch Nr. 1 - 5) und 10 ml 0,563 m Benzyltrimethylammoniumhydroxidlösung in absolutem Äthanol (Versuch Nr. 6 - 10)

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Borsäure	ml 2,5 m methanolische Borsäurelösung
1	1	4	10
2	1	8	20
3	1	12	30
4	1	16	40
5	1	20	50
6	1	4,4	10
7	1	8,8	20
8	1	13,2	30
9	1	17,6	40
10	1	22,0	50

Eine 0,425 molare Benzyltriäthylammoniumhydroxidlösung in absolutem Methanol und eine 0,51 molare Benzyltriäthylammoniumhydroxidlösung in absolutem Äthanol werden zur Reaktion gebracht. Hier ist die Kristallbildung zum Teil nur durch Wiederauflösen des gebildeten Ölproduktes und mehrmaliges Eindampfen sowie Ausfrieren mit flüssiger Luft möglich. Anschließend wird mit absolutem Aceton unter Rückfluß gekocht und über P_4O_{10} unter Ölpumpenvakuum getrocknet.

Die Reaktionsansätze werden in Tabelle XIII wiedergegeben.

Tabelle XIII Fällung von Benzyltriäthylammoniumborat nach der "Eindampfmethode" in Gegenwart von 10 ml 0,425 m Benzyltriäthylammoniumhydroxidlösung in absolutem Methanol (Versuch Nr. 1 - 5) und 10 ml derselben Base, gelöst in absolutem Äthanol (Versuch Nr. 6 - 10)

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Borsäure	ml 2,5 m methanolische Borsäurelösung
1	1	5,88	10
2	1	11,76	20
3	1	14,7	25
4	1	17,64	30
5	1	8,82	15
6	1	4,9	10
7	1	9,8	20
8	1	12,25	25
9	1	14,7	30
10	1	7,35	15

Tertiäre Basen

T r i ä t h y l a m i n ist gut in absolutem Methanol und absolutem Äthanol löslich. Die Base wird jedoch in reiner Form 99 %ig (7,3 molar) mit einer 2,5 molaren Borsäurelösung in absolutem Methanol in berechneten molaren Verhältnissen zur Reaktion gebracht. Die sich bildenden gallertigen Produkte werden solange mit absolutem Aceton geschüttelt, bis sie amorph ausfallen. Dann wird mit absolutem Ligroin nachgewaschen und über P_4O_{10} 24 Stunden getrocknet. Die Reaktionsansätze sind in Tabelle XIV zusammengefaßt.

<u>Tabelle XIV</u> Fällung von Triäthylammoniumborat nach der "Eindampfmethode" in Gegenwart von 1 ml 7,3 m Triäthylamin

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Borsäure	ml 2,5 m methanolische Borsäurelösung
1	1	3,42	10
2	1	5,13	15
3	1	6,84	20
4	1	10,27	30
5	1	10,27	30
6	1	11,98	35
7	1	15,41	45
8	1	18,83	55
9	1	5,13	15
10	1	18,83	55

T r i - n - p r o p y l a m i n : Es wird die reine käufliche 5,16 molare Base verwendet und bei der Reaktion mit Borsäure in Molverhältnissen von 1 : 2,4 bis 1 : 20 eingesetzt. Zuerst bildet sich immer ein farbloses Öl, das beim Stehenlassen über Nacht im Kühlschrank auskristallisiert. Durch geringfügiges Lösen in absolutem Methanol und anschließendem gelinden Erwärmen fällt dann nach Abkühlen ein feiner weißer Niederschlag aus. Dieser wird mit absolutem Aceton behandelt, abgesaugt, mit mehreren Portionen Testbenzin gewaschen und über P_4O_{10} 24 Stunden im Vakuum getrocknet (siehe Tabelle XV).

Tabelle XV Fällung von Tri-n-propylammoniumborat nach der "Eindampfmethode" in Gegenwart von 1 ml 5,16 m Tri-n-propylamin

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Borsäure	ml 2,5 m methanolische Borsäurelösung
1	1	2,42	5
2	1	4,84	10
3	1	7,26	15
4	1	9,68	20
5	1	12,12	25
6	1	14,53	30
7	1	19,37	40
8	1	9,68	20
9	1	7,24	15
10	1	14,53	30

T r i - n - b u t y l a m i n : Jeweils berechnete Mengen 4,1 molarer reiner Base mit einer 2,5 molaren Borsäurelösung in absolutem Methanol werden zur Reaktion gebracht. Kristallisate können aus Öl und Gallerte, welche normalerweise beim Eindampfen entstehen, durch Ausfrieren, Behandeln mit siedendem Aceton und nochmaliges Abkühlen gewonnen werden. Es wird im Ölpumpenvakuum über P_4O_{10} 24 Stunden getrocknet (siehe Tabelle XVI).

Tabelle XVI Fällung von Tri-n-butylammoniumborat nach der "Eindampfmethode" in Gegenwart von 1 ml 4,1 m Tri-n-butylamin

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Borsäure	ml 2,5 m methanolische Borsäurelösung
1	1	3,04	5
2	1	4,03	7
3	1	6,08	10
4	1	7,92	13
5	1	9,76	16
6	1	12,2	20
7	1	15,24	25
8	1	18,3	30
9	1	21,34	35
10	1	24,4	40

Tribenzylamin: 98 %iges festes weiß-gelbliches Tribenzylamin wird aus absolutem Methanol umkristallisiert und rein weiß erhalten. Es werden eine 0,42 molare Tribenzylaminlösung in absolutem Aceton und eine 0,45 molare Baselösung in Butanol in berechneten molaren Verhältnissen mit einer 2,5 molaren Borsäurelösung in absolutem Methanol zur Reaktion gebracht. Die Reaktionslösungen werden zuvor unter Rückfluß gekocht. Je nach den Kristallisationsbedingungen bilden sich die verschiedenartigsten Niederschläge, die zum Teil amorph, Nadeln oder nach mehrwöchigem Stehenlassen sogar größere klare Kristalle sind. Überschüssige Base wird nach dem Eindampfen selektiv mit Aceton herausgelöst und durch Eindampfen wiedergewonnen. Aus heißem Methanol wird umkristallisiert. Die Beobachtungen während des Reaktionsablaufes in butanolischer Lösung ähneln denen der Vorreihe.

Die Reaktionsansätze sind in Tabelle XVII zusammengefaßt.

Tabelle XVII Fällung von Tribenzylammoniumborat nach der "Eindampfmethode" in Gegenwart von a) 10 ml 0,42 m Tribenzylamin in absolutem Aceton oder b) 10 ml 0,45 m Tribenzylamin in Butanol

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Borsäure	ml 2,5 m methanolische Borsäurelösung
a)			
1	1	1,19	2
2	1	2,38	4
3	1	4,76	8
4	1	9,52	16
5	1	20,24	34
6	1	11,9	20
7	1	17,85	30
8	1	5,95	10
9	1	8,92	15
10	1	9,52	16
b) 1	1	1,11	2
2	1	2,22	4
3	1	4,44	8
4	1	8,88	16
5	1	20,0	36
6	1	11,1	20
7	1	16,6	30
8	1	5,5	10
9	1	8,88	16
10	1	11,1	20

T r i o c t y l a m i n : Die farblose reine Base ist 2,18 molar und bildet mit absolutem Methanol zwei Phasen, wobei sich die flüssige Base am Boden in Tröpfchen sammelt. Wird die Base jedoch mit einer 2,5 molaren Borsäurelösung in absolutem Methanol geschüttelt, so bildet sich nur eine Phase. Die berechneten molaren Verhältnisse

von reiner Base und Borsäurelösung werden unter Rückfluß gekocht und anschließend eingedampft. Überschüssige Base wird selektiv mit Aceton oder Ligroin herausgelöst. Während sich bei kleineren Borsäure:Base-Verhältnissen (Borsäure : Base = 5 : 1) beim Eindampfen wieder zwei Phasen ausbilden (klare Flüssigkeit mit einer darin schwimmenden Ölblase), beobachtet man bei Borsäure:Base-Verhältnissen > 5 : 1 schleimige Niederschläge. Versucht man diese in wenig absolutem Methanol zu lösen, bilden sich kleine Öltröpfchen. Schließlich wird der gesamte Niederschlag in absolutem Aceton unter Rückfluß gekocht, wobei eine klare Lösung entsteht. Nach wiederholtem Einengen im Vakuum erhält man einen weißen pulverigen Niederschlag. Dieser wird abgesaugt und über P_4O_{10} getrocknet. Die Mutterlauge wird ebenfalls eingedampft. Dabei verfärbt sich die anfangs helle Lösung dunkelgelb, bei erhöhter Temperatur sogar rötlich, und wird zunehmend viskoser. Es läßt sich aus der Mutterlauge kein kristallines Produkt herstellen (siehe Tabelle XVIII).

Tabelle XVIII Fällung von Trioctylammoniumborat nach der "Eindampfmethode" in Gegenwart von 1 ml 2,18 m Trioctylamin

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch		ml 2,5 m methanolische Borsäurelösung
	Base	Borsäure	
1	1	1,14	1
2	1	2,29	2
3	1	4,58	4
4	1	9,16	8
5	1	20,64	18
6	1	11,46	10
7	1	16,0	14
8	1	7,14	6
9	1	13,76	12
10	1	18,34	16

2.3. Analytik

Die Gehalte an Base und Borsäure der gefällten Salze werden nach Lösen in destilliertem Wasser durch potentiometrische Titration mit 0,1 n HCl und danach mit 0,1 n KOH ermittelt.

2.3.1. Potentiographische Analyse

Beim verwendeten Potentiographen E 436 der Firma Metrohm handelt es sich um ein hochohmiges Meßgerät, dessen Papiervorschub direkt mit einer kontinuierlich dosierenden Kolbenbürette gekoppelt ist. Die Kapillaren tauchen jeweils in die Lösung ein. Die Potentialänderung am Verstärkerausgang wird mit Hilfe eines RC-Gliedes nach der Zeit differenziert. Dadurch erhält man bei konstanter Titriergeschwindigkeit die erste Ableitung der Titrationskurve gegen Anzahl ml Reagenzverbrauch. Dadurch wird am Äquivalenzpunkt der Potentialsprung in einen leicht ablesbaren Peak umgewandelt, dessen Scheitelpunkt direkt den Endpunkt der Titration markiert und somit die äquivalente Menge an OH^--Ionen aus der Base bzw. H^+-Ionen aus der als Ansolvosäure wirkenden Borsäure wiedergibt. Die zur Analyse verwendete mV-Messung ist eine Absolutmessung und bedarf weder einer Eichung noch einer Thermostatisierung. Sie wird mit Hilfe einer Glaselektrode durchgeführt.

Zur Messung wird eine genau eingewogene Menge des Salzes in etwa 50 ml destilliertem Wasser gelöst. Man titriert unter Rühren die alkalisch reagierende Lösung zuerst mit 0,1 n HCl über den Äquivalenzpunkt A hinaus mit Hilfe eines Magnetrührers bis B. Der Säureüberschuß wird anschließend mit 0,1 n KOH bis über den Äquivalenzpunkt C zurücktitriert (siehe Abb. 2).

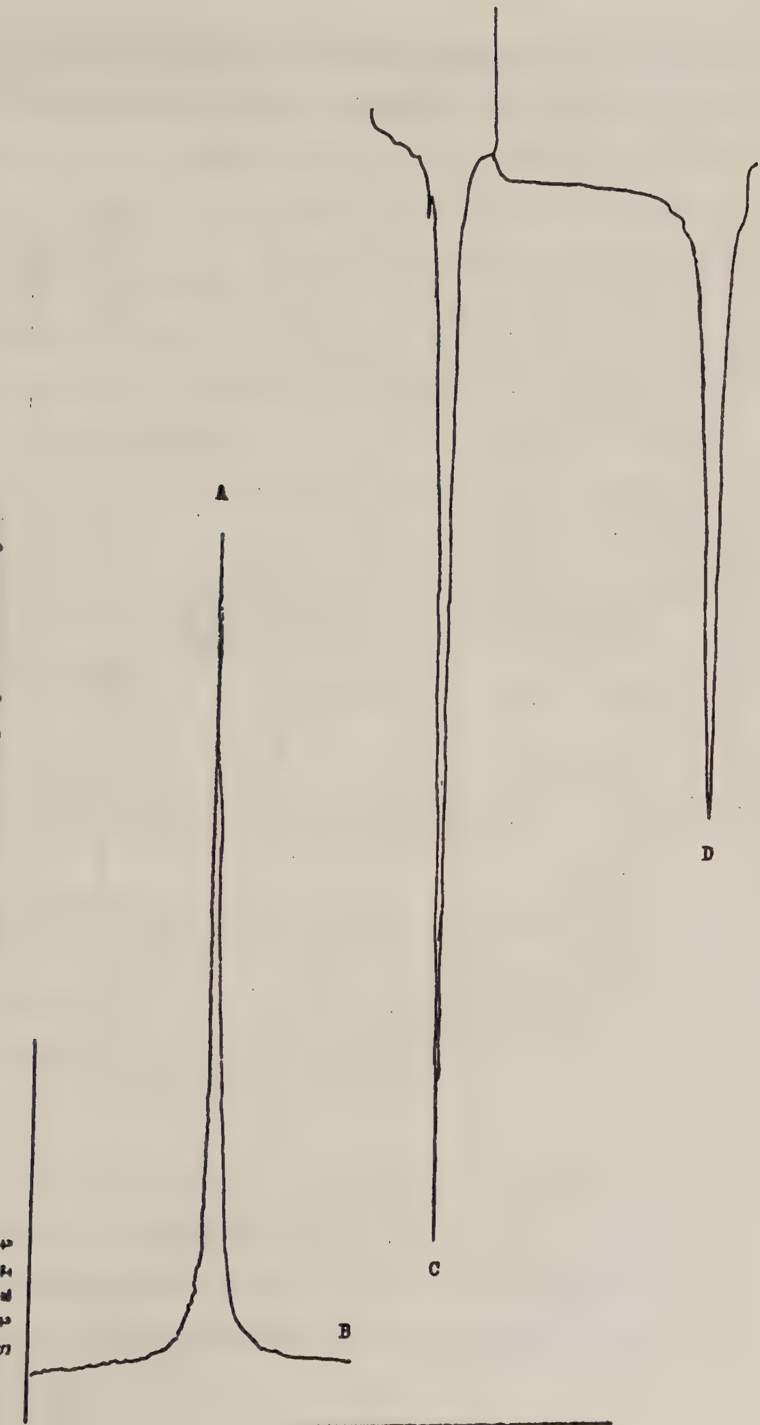
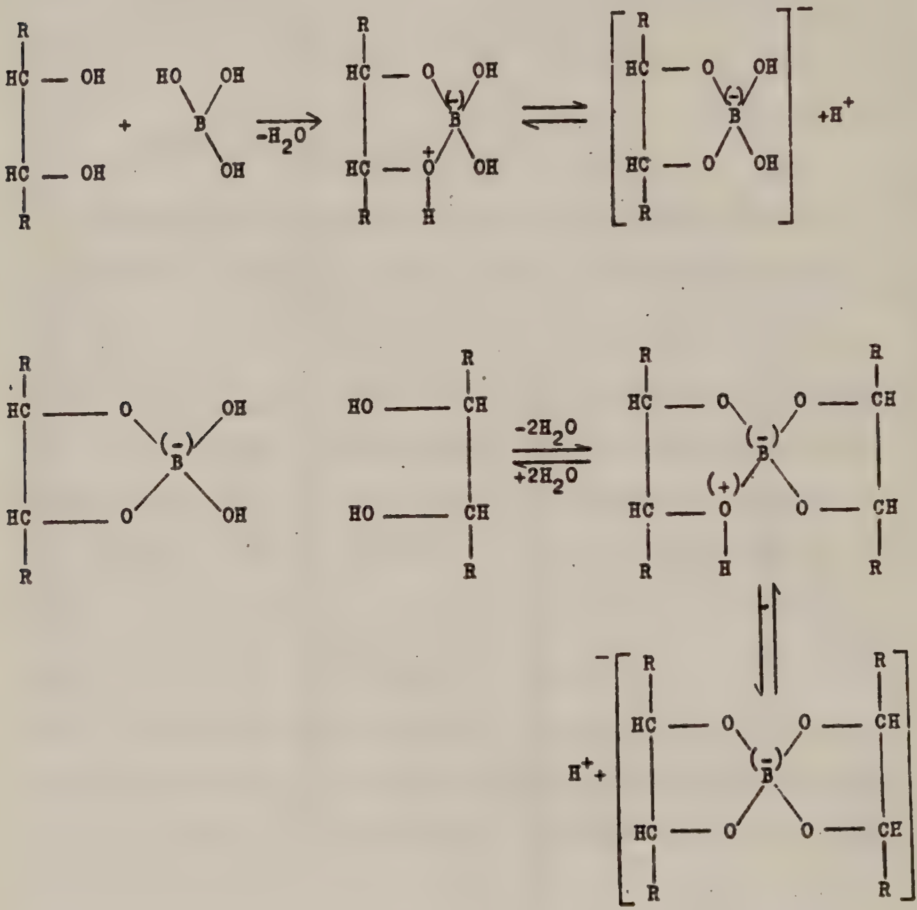


Abb. 2 Potentiographische Analyse

Die bei der hydrolytischen Spaltung des Salzes entstandene Borsäure wird mit Mannit acidifiziert, wobei sich folgende Gleichgewichte einstellen:



Eine genau dosierte Mannitzugabe ist nicht erforderlich, da bei der Bildung des einfachen und doppelten Mannitkomplexes nur je ein H^+-Ion pro Borsäuremolekül frei wird. Die bei der Komplexierung freiwerdenden Protonen werden mit der äquivalenten Menge KOH titriert [29].

Aus der Differenz zwischen dem Beginn der Titration (Start) und dem ersten Peak A ergibt sich die verbrauchte Menge an 0,1 n HCl, bei Verwendung einer 5 ml-Bürette ist die Strecke auf dem Papiervorschub (in Einheiten) durch die Zahl 40 zu dividieren. Die Menge der verbrauchten 0,1 n KOH ist dann bei Verwendung einer 10 ml-Bürette aus der Strecke (in Einheiten) zwischen dem zweiten Peak C und dritten Peak D, dividiert durch die Zahl 20 erhältlich. Von der ermittelten Menge KOH wird dann der "Mannitfaktor" nach Eysenbach [30] bei allen Bestimmungen abgezogen. Die Divisionen ergeben sich, weil aus der 5 ml-Bürette in der Zeiteinheit nur halb so viel Lösung wie aus der 10 ml-Bürette in die zu titrierende Lösung gelangt. Mit den durch potentiographische Analyse erhaltenen Werten werden dann die prozentualen Stickstoff- sowie Borgehalte der Salze in bezug auf die Einwaage berechnet.

2.3.2. Identifizierung mit Hilfe von IR-Spektren

Zur Messung der IR-Absorptionsspektren wurden die Fällungen mit KBr zu Preßlingen gepreßt und mit Hilfe der Spektrographen IR-10 und IR-20 der Firma Beckmann im Wellenzahlenbereich zwischen 600 cm^{-1} und 4000 cm^{-1} Spektren angefertigt.

3. Ergebnisse

3.1. Hydrolysenmethode

Bei der Herstellung der quaternären Phosphorbasen, insbesondere von Tetraphenylphosphoniumhydroxid durch Ionenaustausch, ergaben sich besondere Schwierigkeiten. Es zeigte sich, daß diese Basen wegen ihrer Unbeständigkeit nicht in wasserfreier Form isolierbar waren. Es bildeten sich trübe Eluate oder ölige Produkte, und dadurch waren diese Basen, bei denen Phosphor als Zentralion fungiert, für Reihenuntersuchungen nicht geeignet.

Bei der vorsichtigen Hydrolyse von Tris(methoxy)boran mit Trimethylbenzylammoniumhydroxid in absolutem Methanol oder in absolutem Äthanol fällt zunächst durch Zugabe von Ligroin kein Niederschlag aus. In den Bereichen der Konzentrationsverhältnisse von Base : Ester : Wasser von 1 : 5,7 : 15 bis 1 : 18,4 : 30 in Äthanol und 1 : 9,3 : 24 bis 1 : 29 : 48 in methanolischer Lösung fällt unter diesen Bedingungen nur Borsäure aus, wie das IR-Spektrum (Abb. 3) zeigt. Erst beim Einengen der Lösungen im Vakuum nach der "variierten Esterhydrolysenmethode" erhält man Benzyltrimethylammoniumborate mit dem durchschnittlichen Base:Säure-Verhältnis 1 : 5,02. Die Ergebnisse der potentiographischen Analyse der in Tabelle III aufgeführten Reaktionsansätze sind in Tabelle III_1 zusammengefaßt.

Abb. 3 IR-Spektrum von Borsäure

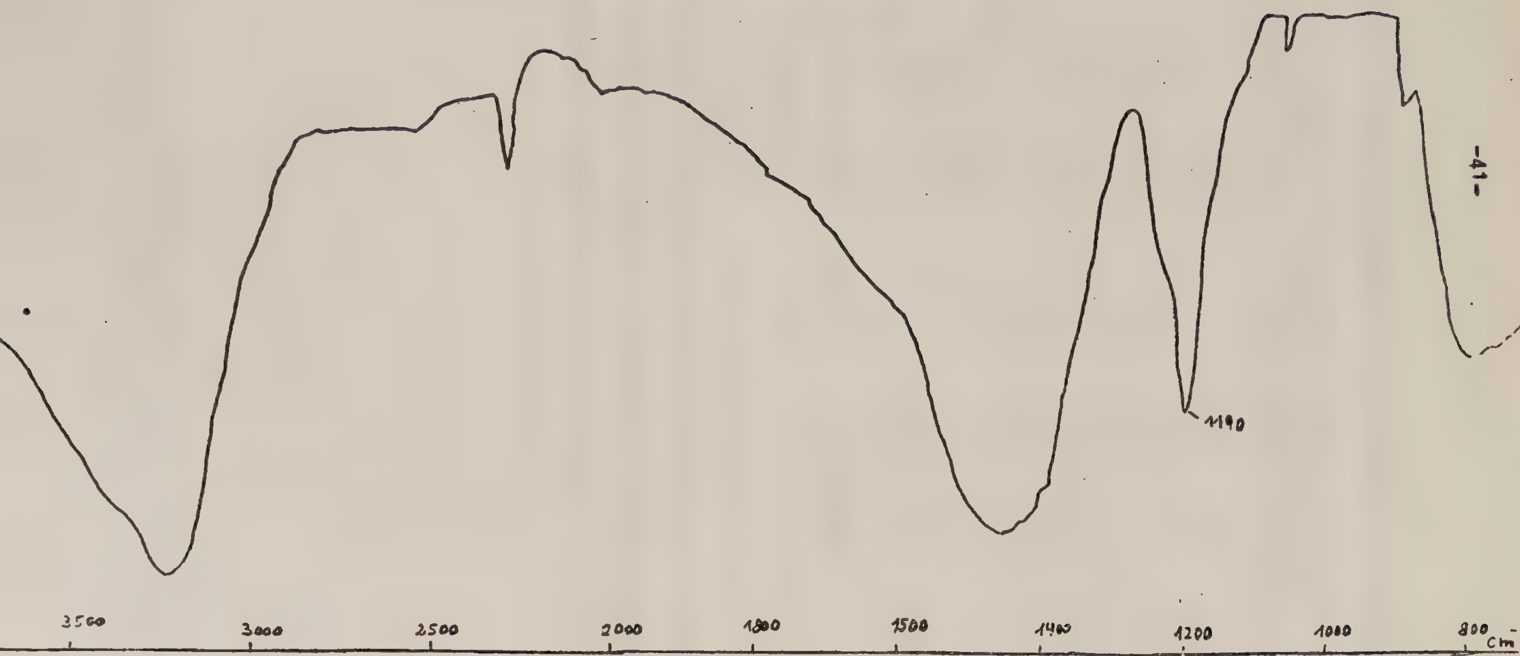


Tabelle III$_1$ Ergebnisse der Ansätze in Tabelle III (siehe Seite 21)

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Ester	Wasser	Molverhältnis im Salz N	B	potentiographisch % N	% B	% C +)	% H +)	% N +)
1	1	2,3	14,6	-	-	-	-	-	-	-
2	1	4,6	14,6	1	4,82	3,56	12,9	33,2	5,78	3,63
3	1	6,9	14,6	1	4,73	3,52	13,5	-	-	-
4	1	9,2	14,6	1	5,14	3,83	14,8	34,7	5,83	3,96
5	1	18,4	29,2	1	5,33	4,0	14,6	-	-	-
6	1	2,4	12,75	-	-	-	-	-	-	-
7	1	4,8	12,75	1	4,52	3,60	12,5	32,0	5,59	3,73
8	1	7,2	12,75	1	4,91	3,62	13,9	-	-	-
9	1	9,6	15,3	1	5,31	4,06	14,2	-	-	-
10	1	19,2	30,6	1	5,42	3,69	14,8	33,8	5,54	4,22
		Durchschnitt:		1 :	5,02	3,73	13,94	33,42	5,68	3,88

Im Falle einer Lösung von Benzyltriäthylammoniumhydroxid in Methanol oder Äthanol als Base gelten die zuvor gemachten Aussagen ebenfalls. Erst nach Einengen der Lösungen erhält man Salze mit definierten Base:Borsäure-Verhältnissen. Diese sind gemäß den Ansätzen aus Tabelle VI in Tabelle VI$_1$ zusammengestellt.

+) Die Durchführung der CHN-Analysen erfolgte im Institut für Organische Chemie der Freien Universität Berlin. Es sei an dieser Stelle den Damen des analytischen Labors für die Ausführung der Analysen gedankt.

Tabelle VI_1 Ergebnisse der Ansätze in Tabelle VI (siehe Seite 23)

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch			Molverhältnis im Salz		potentiographisch				
	Base	Ester	Wasser	N	B	% N	% B	% C	% H	% N
1	1	1,75	6,6	1	-	-	-	-	-	-
2	1	3,5	11,1	1	-	-	-	-	-	-
3	1	8,77	11,1	1	4,98	3,29	13,0	39,0	7,02	3,05
4	1	17,54	22,2	1	5,51	3,1	12,7	39,5	6,81	2,96
5	1	35,0	45,0	1	4,8	3,37	12,96	40,4	6,92	3,1
		Durchschnitt:		1	: 5,09	3,25	12,88	39,63	6,91	3,03
6	1	1,4	5,4	1	-	-	-	-	-	-
7	1	2,8	9,0	1	-	-	-	-	-	-
8	1	7,0	9,0	1	5,95	3,36	13,6	38,7	7,0	3,24
9	1	14,0	18,0	1	5,42	3,16	12,8	38,4	7,3	3,12
10	1	28,0	36,0	1	4,3	3,2	13,5	39,3	7,25	3,09
		Durchschnitt:		1	: 5,22	3,24	13,3	38,8	7,18	3,15

Mit Triäthylamin als Base ist es möglich, ein Triäthylammoniumborat zu isolieren. Die Ergebnisse der in Tabelle VII aufgeführten Reaktionsansätze sind in Tabelle VII_1 zusammengefaßt. Bei den Ansätzen Versuch Nr. 7 und 10 fällt dagegen nur Borsäure aus.

Tabelle VII$_1$ Ergebnisse der Ansätze in Tabelle VII (siehe Seite 24)

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Ester	Wasser	Molverhältnis im Salz N	B	potentiographisch % N	% B	% C	% H	% N
1	1	1,2	4,56	1	4,7	4,19	17,5	-	-	-
2	1	4,8	7,61	1	4,5	4,07	16,2	-	-	-
3	1	9,6	12,44	1	5,35	4,3	17,0	-	-	-
4	1	12,3	15,6	1	5,28	4,44	17,8	-	-	-
5	1	14,78	20,1	1	5,2	4,59	16,8	23,6	6,98	4,44
6	1	7,39	12,49	1	4,98	4,22	17,3	22,15	6,05	4,48
7	1	14,78	31,2	1	-	-	-	-	-	-
8	1	11,0	15,6	1	5,26	4,39	16,4	-	-	-
9	1	9,6	15,6	1	4,91	4,04	17,5	23,0	6,31	4,2
10	1	7,39	15,6	1	-	-	-	-	-	-
		Durchschnitt:		1 :	5,02	4,28	17,06	22,91	6,44	4,36

Bei Verwendung von 5,16 m Tri-n-propylamin als Base zeigen die Ergebnisse, daß es gelingt, aus einem breiten Variationsbereich der Verhältnisse an Base : Borester : Wasser von 1 : 1,7 : 5,4 bis 1 : 17 : 21,5 zu Verbindungen konstanter Zusammensetzung zu gelangen. Lediglich bei zu hohem Wassergehalt wie beispielsweise bei den Reaktionen Versuch Nr. 5 und 10 der Tabelle VIII fällt Borsäure. Eine Zusammenfassung ist in Tabelle VIII$_1$ wiedergegeben. Die Analysenergebnisse der eingedampften Mutterlaugen zeigen Base: Borsäure-Verhältnisse sehr unterschiedlicher Art, die nicht reproduzierbar sind.

Tabelle $VIII_1$ Ergebnisse der Ansätze in Tabelle VIII (siehe Seite 25)

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Ester	Wasser	Molverhältnis im Salz N	B	potentiographisch % N	% B	% C	% H	% N
1	1	1,69	5,38	1	4,55	3,68	15,0	-	-	
2	1	3,39	10,76	1	4,87	3,75	16,1	-	-	
3	1	5,09	10,76	1	4,96	4,02	14,91	31,41	7,82	3,9
4	1	6,79	10,76	1	4,77	4,1	14,53	-	-	-
5	1	10,19	21,5	1	-	-	-	-	-	-
6	1	10,19	15,08	1	5,05	3,82	15,28	31,03	7,46	3,81
7	1	13,59	21,5	1	5,09	3,77	14,31	-	-	-
8	1	15,29	21,5	1	4,9	3,6	14,88	-	-	-
9	1	16,9	21,5	1	4,88	3,64	14,75	30,5	6,97	3,72
10	1	6,79	21,5	1	-	-	-	-	-	-
		Durchschnitt:		1 :	4,88	3,79	14,97	30,98	7,41	3,81

Nimmt man Tri-n-butylamin als Base, so zeigt sich, daß nach den Reaktionsansätzen der Tabelle IX bei den Fällungen Versuch Nr. 1 - 5 keine definierten Verbindungen erhalten werden können. Es bildet sich bei hinreichendem Wasserangebot gleich Borsäure. Erst ab Versuch Nr. 6 gelingt es, bei bestimmten molaren Verhältnissen Verbindungen zu gewinnen und zu reproduzieren. Andere molare Ansätze Versuch Nr. 8, 9 ergeben nur Salz/Borsäuregemische mit wechselnder Zusammensetzung: Mischsalze. Es werden für die Bewertung und Beurteilung der Ergebnisse die Reaktionen Versuch Nr. 6, 7 und 11 herangezogen. Alle Ergebnisse der Tabelle IX sind in Tabelle IX_1 zusammengefaßt.

Tabelle IX$_1$ Ergebnisse der Ansätze in Tabelle IX (siehe Seite 26)

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch			Molverhältnis im Salz		potentiographisch				
	Base	Ester	Wasser	N	B	% N	% B	% C	% H	% N
1	1	2,13	6,78	1	-	-	-	-	-	-
2	1	2,13	10,17	1	-	-	-	-	-	-
3	1	4,26	6,78	1	-	-	-	-	-	-
4	1	4,26	10,17	1	-	-	-	-	-	-
5	1	8,52	10,17	1	-	-	-	-	-	-
6	1	1,02	5,2	1	7,2	2,55	13,92	-		-
7	1	3,2	13,56	1	7,03	2,71	13,55	28,6	7,43	2,66
8	1	8,5	27,12	1	12,3	1,9	16,41	-	-	-
9	1	12,83	27,12	1	10,63	2,56	17,29	-	-	-
10	1	17,11	27,12	1	9,22	2,15	20,23	-	-	-
11	1	5,34	13,56	1	6,8	2,6	14,8	25,4	7,58	2,55
		Durchschnitt:		1 :	7,01	2,62	14,09	27,0	7,5	2,6

Aus den Reaktionsansätzen der Tabellen X und XI mit Tribenzylamin und Triootylamin als Basen können die erhaltenen Niederschläge nur als Borsäure bzw. als Base identifiziert werden. Es bilden sich also die Ausgangsprodukte zurück.

3.2. Eindampfmethode

Die Analysenergebnisse der durch Eindampfen hergestellten Trimethylbenzylammoniumborate sind in Tabelle XII$_1$ zusammengestellt.

Tabelle XII_1 Ergebnisse der Ansätze in Tabelle XII (siehe Seite 29)

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Borsäure	Molverhältnis im Salz N	B	potentiographisch % N	% B	% C	% H	% N
1	1	4	1	4,79	3,86	14,1	34,2	5,68	4,01
2	1	8	1	4,86	3,91	14,8	-	-	-
3	1	12	1	4,91	3,8	13,9	34,9	5,91	3,92
4	1	16	1	5,03	3,57	14,2	-	-	-
5	1	20	1	5,1	3,55	14,6	33,6	5,94	3,75
6	1	4,4	1	4,53	3,92	13,9	33,6	5,78	4,2
7	1	8,8	1	4,95	4,01	13,8	-	-	-
8	1	13,2	1	5,21	3,87	14,4	34,9	5,14	3,9
9	1	17,6	1	5,28	4,1	14,0	-	-	-
10	1	22	1	5,4	3,79	14,5	34,2	5,89	4,05

In methanolischer und äthanolischer Lösung stimmen die Ergebnisse der gewonnenen Salze recht gut miteinander überein. In Methanol ergeben sich potentiographisch folgende Durchschnittswerte (Versuch Nr. 1 - 5): N : B = 1 : 4,94, 3,73 % N, 14,32 % B; die CHN-Analyse ergab: 34,23 % C, 5,89 % H und 3,89 % N. In Äthanol (Versuch Nr. 6-10) liegen die Durchschnittswerte bei N : B = 1 : 5,07, 3,93 % N, 14,12 % B: die CHN-Analyse erbrachte: 34,23 % C, 5,60 % H und 4,05 % N.

Mit Benzyltriäthylammoniumhydroxid als Base ergibt je nach Reaktionsansatz Versuch Nr. 1 - 5 und Versuch Nr. 6 - 10 unterschiedliche Ergebnisse. Wie Tabelle $XIII_1$ zeigt, kann nur bei Versuch Nr. 2 und 5, 7 und 8 ein festes Salz isoliert werden. Nur dessen Werte wurden zur Durchschnittsbildung herangezogen. Bei allen anderen Verhältnissen bilden sich hellgelbe Öle, aus denen zum Teil Kristallisate erhalten werden können (Versuch Nr. 1 und 10), die jedoch schlecht reproduzierbar sind. Eine Zusammenfassung gibt Tabelle $XIII_1$.

Tabelle $XIII_1$ Ergebnisse der Ansätze in Tabelle XIII (siehe Seite 30)

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Borsäure	Molverhältnis im Salz N	B	potentiographisch % N	% B	% C	% H	% N
1	1	5,88	1	3,8	3,71	11,2	-	-	-
2	1	11,76	1	4,8	3,44	13,4	38,75	6,65	3,20
3	1	14,7	1	-	-	-	-	-	-
4	1	17,64	1	-	-	-	-	-	-
5	1	8,82	1	5,2	3,33	13,6	39,29	6,59	3,64
6	1	4,9	1	-	-	-	-	-	-
7	1	9,8	1	5,04	3,4	13,5	39,02	6,18	3,52
8	1	12,25	1	5,35	3,48	13,8	38,1	6,22	3,77
9	1	14,7	1	-	-	-	-	-	-
10	1	7,35	1	3,7	3,69	11,0	-	-	-
	Durchschnitt:		1 :	5,09	3,41	13,57	38,79	6,41	3,53

Tertiäre Basen

Mit 99 %igem T r i ä t h y l a m i n als Base zeigt sich, daß ein breiter Variationsbereich von Base zu Borsäure ausgenutzt werden kann, aus dem sich nahezu konstant Salze mit einem Stickstoff: Bor-Verhältnis von ungefähr 1 : 5 ergeben.

Die Analysenergebnisse der durch Eindampfen hergestellten Triäthylammoniumborate sind in Tabelle XIV_1 zusammengestellt.

Tabelle XIV_1 Ergebnisse der Ansätze in Tabelle XIV (siehe Seite 31)

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Borsäure	Molverhältnis im Salz N	B	potentiographisch % N	% B	% C	% H	% N
1	1	3,42	1	4,7	4,17	17,14	-	-	-
2	1	5,13	1	4,9	4,11	17,1	-	-	-
3	1	6,84	1	5,6	4,49	17,1	-	-	-
4	1	10,27	1	5,05	4,27	17,0	23,02	6,35	4,64
5	1	10,27	1	5,32	4,19	17,2	-	-	-
6	1	11,98	1	5,01	4,33	16,9	22,81	6,42	4,55
7	1	15,41	1	4,97	4,63	17,23	-	-	-
8	1	18,83	1	-	-	-	-	-	-
9	1	5,13	1	5,15	4,1	17,22	22,89	6,21	4,27
10	1	18,83	1	-	-	-	-	-	-
	Durchschnitt:		1 :	5,08	4,28	17,09	22,9	6,32	4,48

Mit 5,16 m T r i - n - p r o p y l a m i n als Base erhält man Salze mit gut reproduzierbaren Stickstoff:Borsäure-Verhältnissen, wenn man von den Reaktionsansätzen Versuch Nr. 1 und 2 in Tabelle XV_1 absieht.

<u>Tabelle XV_1</u> Ergebnisse der Ansätze in Tabelle XV (siehe Seite 32)

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch		Molverhältnis im Salz		potentiographisch				
	Base	Borsäure	N	B	% N	% B	% C	% H	% N
1	1	2,42	1	3,93	2,81	12,35	-	-	-
2	1	4,84	1	4,17	2,93	13,16	-	-	-
3	1	7,26	1	5,26	3,68	14,7	30,6	7,3	3,9
4	1	9,68	1	5,03	3,81	15,0	31,3	7,42	3,82
5	1	12,12	1	4,98	3,92	15,04	-	-	-
6	1	14,53	1	5,21	3,79	14,65	-	-	-
7	1	19,37	1	5,3	3,91	15,7	-	-	-
8	1	9,68	1	4,89	3,76	14,83	28,2	6,99	3,75
9	1	7,26	1	5,14	3,62	14,54	-	-	-
10	1	14,53	1	4,78	3,86	15,2	-	-	-
	<u>Durchschnitt:</u>		1 :	5,07	3,79	14,95	30,03	7,23	3,82

Mit 4,1 m T r i - n - b u t y l a m i n als Base ergeben die durch fraktionierte Kristallisation erhaltenen Verbindungen der Reaktionsansätze aus Tabelle XVI bei Versuch Nr. 1 - 4 Salze unterschiedlichster Zusammensetzung, die nicht gut reproduzierbar sind. Ein konstantes Salzverhältnis weisen dagegen Versuch Nr. 5, 6 und 7 im Ergebnis auf. Bei Ansätzen Base : Borsäure >1 : 15 liefert die Analyse keine konstanten N:B-Verhältnisse mehr, sondern es wird unter diesen Bedingungen nur noch Borsäure isoliert. Alle reproduzierbaren Ergebnisse sind in Tabelle XVI_1 zusammengefaßt.

<u>Tabelle XVI</u>$_1$ Ergebnisse der Ansätze in Tabelle XVI (siehe Seite 33)

Versuch Nr.	molares Verhältnis im Reaktionsgemisch Base	Borsäure	Molverhältnis im Salz N	B	potentiographisch % N	% B	% C	% H	% N
1	1	3,04	1	-	-	-	-	-	-
2	1	4,03	1	-	-	-	-	-	-
3	1	6,08	1	-	-	-	-	-	-
4	1	7,92	1	-	-	-	-	-	-
5	1	9,76	1	7,15	2,69	14,0	27,95	7,45	2,58
6	1	12,20	1	7,10	2,65	14,7	29,27	7,68	2,70
7	1	15,24	1	6,82	2,72	15,0	29,30	7,40	2,79
8	1	18,30	1	-	-	-	-	-	-
9	1	21,34	1	-	-	-	-	-	-
10	1	24,40	1	-	-	-	-	-	-
	<u>Durchschnitt:</u>		1 :	7,02	2,68	14,56	28,84	7,51	2,69

Die durch fraktionierte Kristallisation erhaltenen Niederschläge aus den Tabellen XVII (Seite 34) und XVIII (Seite 35) mit den Basen T r i b e n z y l a m i n und T r i o c t y l a m i n sind zum Teil wasserlöslich und erweisen sich analytisch und IR-spektroskopisch als Borsäure. Einige der isolierten Niederschläge dagegen lösen sich nicht in Wasser. Die daraus angefertigten IR-Spektren weisen eindeutig auf die als Ausgangsprodukte eingesetzten Basen hin.

4. IR-Spektren

Die Anwendung von IR-Spektren auf die Strukturbestimmung von Polyboraten ist begrenzt. Trotzdem bietet die Infrarotspektroskopie eine relativ gute Möglichkeit zur Identifizierung von Substanzen, weil die zu beobachtenden Absorptionsbanden ganz bestimmte Anordnungen der einzelnen Bauelemente untereinander charakterisieren. Ein Polyboratmolekülanion läßt sich in die Baugruppen BO_4 und BO_3 zerlegen, deren Bindungen zu charakteristischen, lokalisierten Schwingungen anregbar sind. Im IR-Spektrum eines Polyborats findet man folgende charakteristische Absorptionsbanden:
(ν_a = antisymmetrische Valenzschwingung, ν_s = symmetrische Valenzschwingung, γ = Deformationsschwingung aus der Ebene, δ = Deformationsschwingung in der Ebene).

a) Banden, die von Schwingungen der tetraedrischen Baugruppe BO_4 herrühren: $\nu_a\ BO_4$, $\nu_s\ BO_4$,

b) Banden, die sich aus Schwingungen der planaren Baugruppe BO_3 erklären: $\nu_a\ BO_3$, $\nu_s\ BO_3$, $\gamma\ BO_3$,

c) von den Hydroxylgruppen verursachte Schwingungsbanden ν_{OH}, δ_{OH},

d) Banden, die sich von der Translation und Rotation von Baugruppen gegeneinander ableiten, die Ringdeformationen (Γ-Schwingungen).

Die Interpretation der IR-Spektren von Polyboraten bereitet jedoch wegen ihrer Vielfalt große Schwierigkeiten, so daß selten Literaturhinweise zu finden sind. Die hier untersuchten Spektren zeigen eine gewisse Ähnlichkeit untereinander und mit denen der Base. Welchen Einfluß das verwendete Kation auf die Verschiebung der Banden in

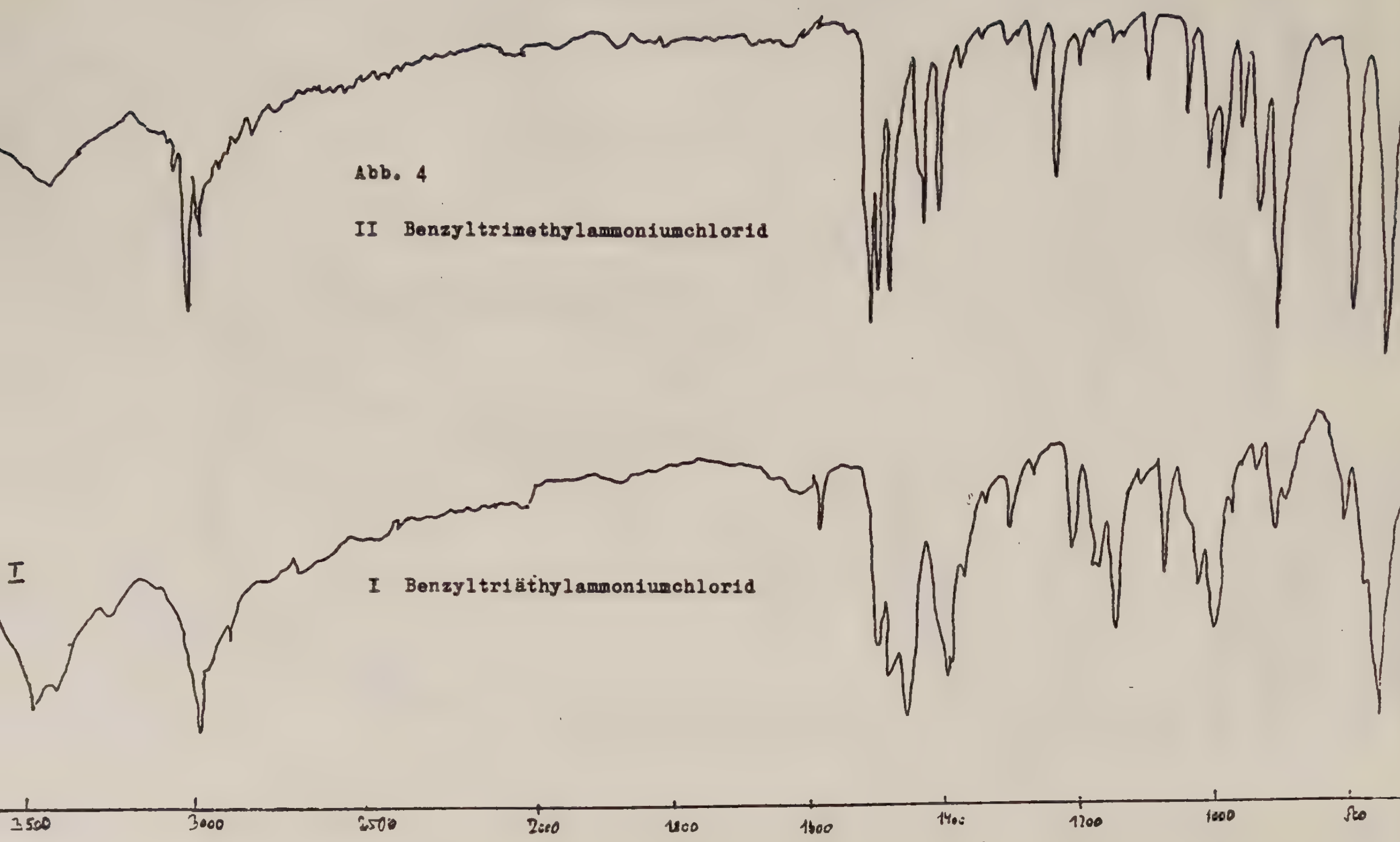
den zu betrachtenden Fällen ausübt, ist im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht worden. In den von Valyashko [31] veröffentlichten Arbeiten über IR-Spektren von Boraten wird eine Verschiebung der IR-Banden nach größeren Wellenzahlen bei zunehmendem Ionenpotential des Kations festgestellt. In einer Arbeit von Weir [32] kommt zum Ausdruck, daß die Charakterisierung von Boraten durch IR-Spektren nur bei ganz einfach gebauten wasserfreien Boraten möglich ist, weil in komplizierten Fällen Hydratationseffekte sowie Wasserstoffbrückenbindung die Auswertung erschweren. Die hier getroffene Zuordnung von Banden zu den Wellenzahlen stützt sich auf die Arbeiten von Frey und Funk [33] und von Heller und Giebelhausen [34]. Es werden immer nur die charakteristischen Absorptionsbanden durch Vergleich mit bekannten Spektren von unkomplizierteren Polyboraten zugeordnet. Die IR-Spektren sind so komplex, daß nur aus dem Nichtvorliegen gewisser Banden einige B-O-Bindungen ausgeschlossen werden können. Die Deutung der Banden wird durch das Vorhandensein des organischen Kations erheblich kompliziert. Die Banden der IR-Spektren der mit den quaternären Basen Trimethylbenzylammoniumhydroxid und Triäthylbenzylammoniumhydroxid erhaltenen 1 : 5-Borate sind in Tabelle XIX zusammengestellt.

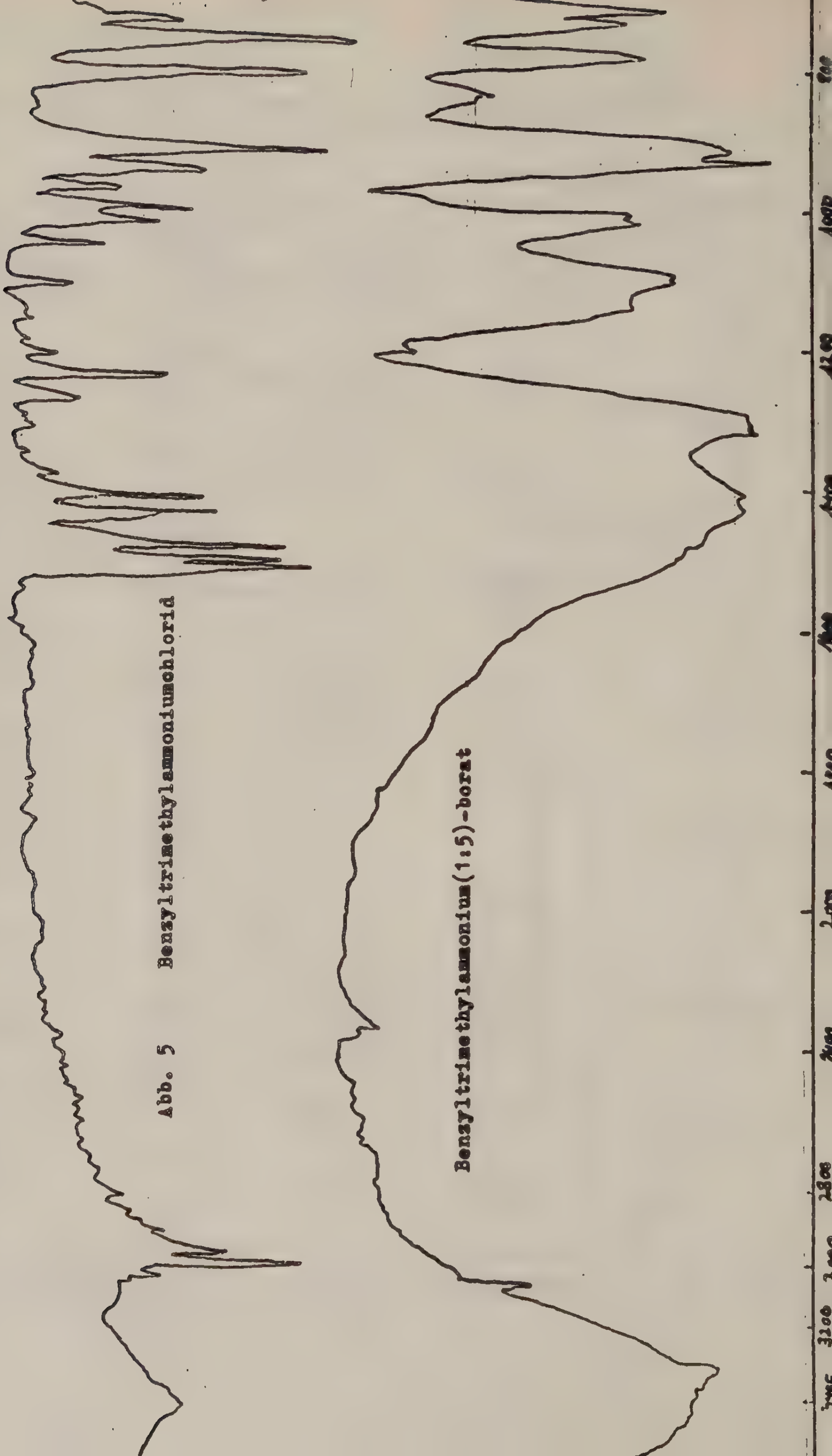
Die Spektren der verwendeten Basen sowie der erhaltenen Salze zeigen die Abbildungen 4, 5, 6 und 7.

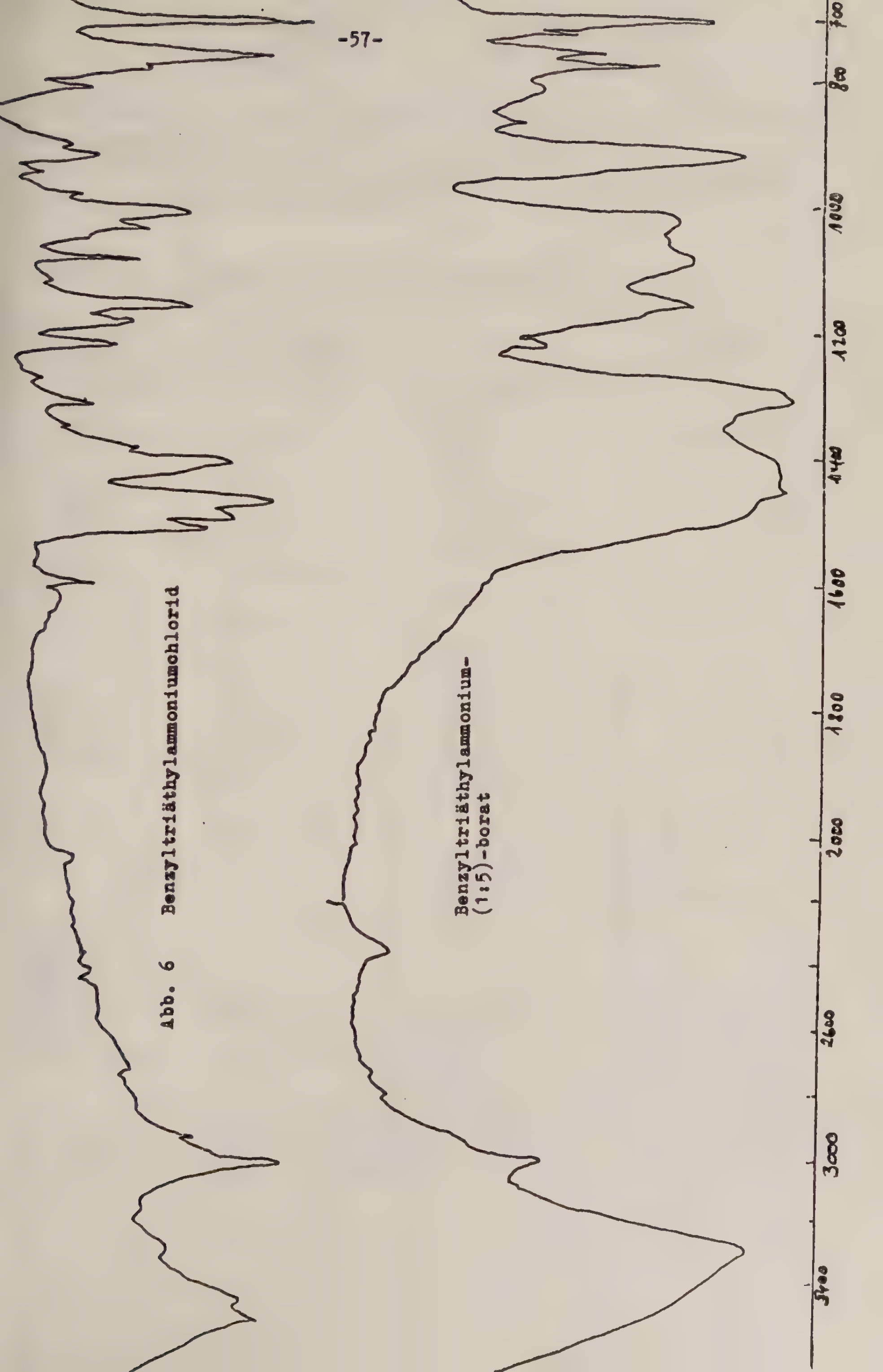
Tabelle XIX IR-Spektren (cm^{-1}) der dargestellten Polyborate und Vergleich mit bekannten 1:5-Salzen

Absorptionsbanden des Trimethylbenzylamm.-(1:5)-borats	Absorptionsbanden des Triäthylbenzylamm.-(1:5)-borats	Vergleich mit[35a] Tetraäthylammonium-(1:5)-borat	Vergleich mit[35a] Tetrapropylammonium-(1:5)-borat	Zuordnung
660 w	660 w	662 w	675 m	Γ (Ring)
700 s	700 s	710 s	709 s	
715 m	715 m	726 m	726 m	$\Gamma\,(B_{(3)}-O-B_{(3)})$
730 w	745 w	744 w		
765 s	765 m	774 vs	769 sh	
778 w		797 w	784 s	
820 w			819 sh	
830 w	855 w		842 b	
880 m				
908 s,b	905 s	900 s		$\nu_s(O-B_{(4)})$
		920 s	926 s	
970 m			973 s	
990 w				
1010 m	1010 m	1008 s		
		1027 sh	1032 s	
		1066 s		$\nu\,(B_{(3)}-O-B_{(4)})$
1080 m,b	1080 m	1091 sh		
1100 sh		1119 b	1107 s,b	
	1140 m			
1155 m			1148 sh	
1180 sh	1190 m			$\nu_a(B_{(4)}-O-B_{(4)})$
		1201 b		
1210 w	1210 w			
			1234 sh	
			1261 sh	
1280 s,b	1290 b			
		1311 s,b	1318 w,b	
		1390 w,b	1385 w,b	$\nu_a(B_{(3)}-O)$
1410 s,b	1430 b	1411 b,sh	1436 s	
1480 sh		1470 sh	1491 s,b	
		1500 m,b	1551 m,b	
2960 sh	2970 w			
		2980 w	2980 s	
3000 sh		3005 m	3000 w	ν_{OH}, ν_{NH}
3040 w	3260 s,b			
3220 -		3338 m	3390 s	
3380 b			3445 sh	ν_{OH}

b = breit, m = mittel, s = stark, sh - Schulter, vs = sehr stark, $B_{(3)}$ = dreibindiges Bor, w = schwach.


Abb. 4
II Benzyltrimethylammoniumchlorid
I Benzyltriäthylammoniumchlorid
I
3500
3000
2500
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800


Abb. 5 Benzyltrimethylammoniumchlorid
Benzyltrimethylammonium(1:5)-borat


Abb. 6 Benzyltriäthylammoniumchlorid
Benzyltriäthylammonium-
(1:5)-borat
700
800
1000
1200
1400
1600
1800
2000
2600
3000
3400

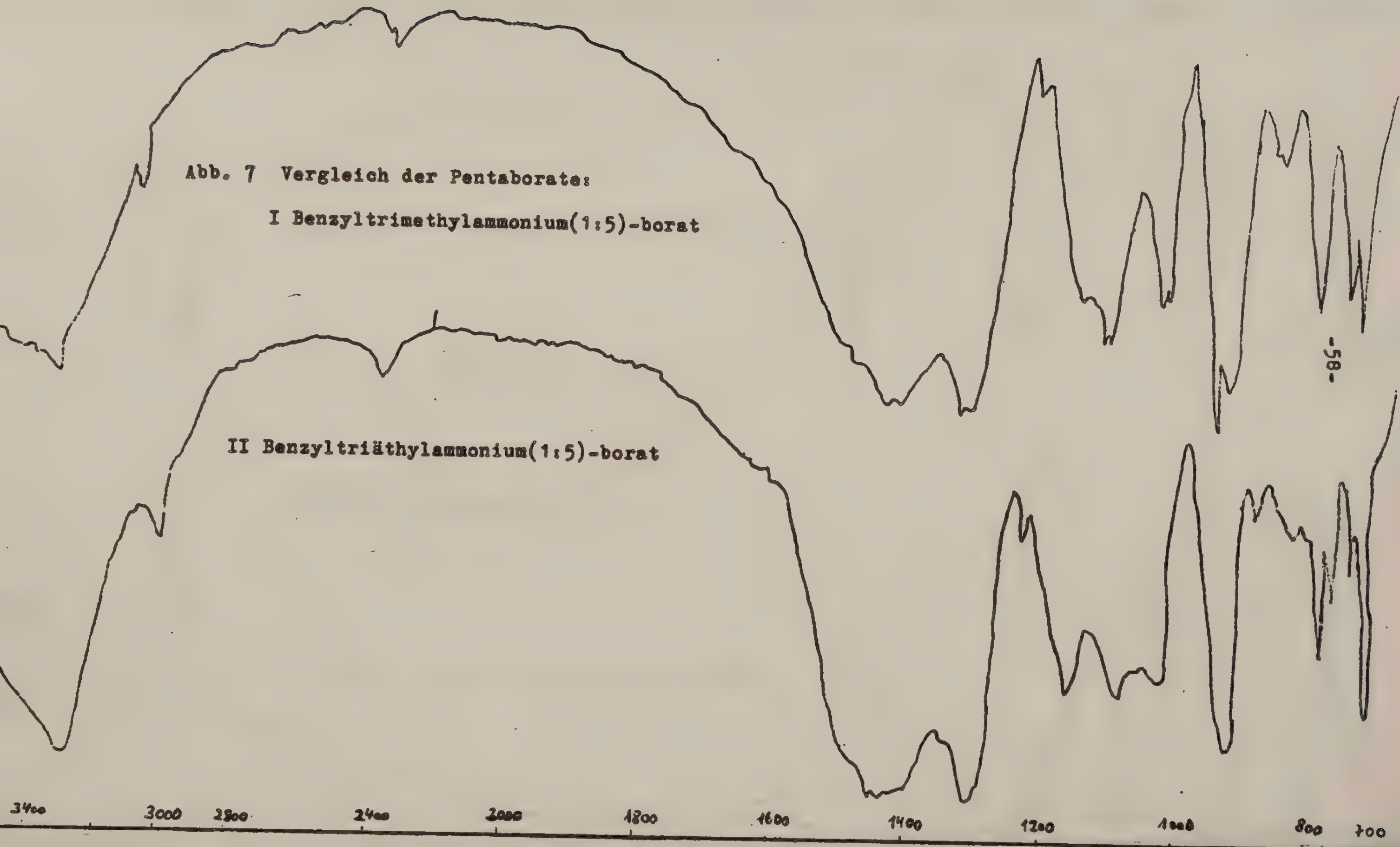


Abb. 7 Vergleich der Pentaborate:

I Benzyltrimethylammonium(1:5)-borat

II Benzyltriäthylammonium(1:5)-borat

Die Banden der IR-Spektren der mit den tertiären Basen Triäthylamin, Tri-n-propylamin und Tri-n-butylamin erhaltenen 1:5-Salze bzw. 1:7-Salze sind mit Vergleichsdaten entsprechender bekannter Polyborate in Tabelle XX und XXI zusammengefaßt.

<u>Tabelle XX</u> IR-Spektren (cm^{-1}) der dargestellten Polyborate und Vergleich mit bekannten 1:5-Salzen

Absorptionsbanden des Triäthylamm.-(1:5)-borats	Absorptionsbanden des Tri-n-propylamm.-(1:5)-borats	Vergleich mit [35b] Tetramethylamm.-(1:5)-borat	Zuordnung
697 s	695 s	681 w	Γ (Ring)
715 w	715 w	712 vs	
		728 s	
740 w	745 sh	752 w,sh	Γ ($B_{(3)}$-O-$B_{(3)}$)
766 s			
	775 m	775 vs	
		784 w,sh	
805 sh	810 m		
		848 s	ν_s(O-$B_{(4)}$)
	865 sh		
910 vs	895 - 920 b	924 vs	
		952 sh	
	1000 m		
1021 s,b	1020 sh	1029 s	
1050 m,b	1050 sh	1058 m	
1070 sh	1070 sh		ν ($B_{(3)}$-O-$B_{(4)}$)
1080 sh		1080 sh	
	1090 m		
		1107 m	
1140 m,b	1130 - 1140 b		ν_a($B_{(4)}$-O)
	1170 sh	1160 m,b	
1290 - 1320 s,b	1220 m	1328 s,b	
		1410 s,b	ν_a($B_{(3)}$-O)
	1280 - 1480 s,b	1458 sh	
1370 - 1500 s,b		1494 m	
2400 w			
2500 w			
2740 w	2900 sh		
2840 w	2990 w	2995 s,b	ν_{CH}, ν_{NH}
3000 w		3278 s	
3260 - 3440 b	3140 - 3440 b	3390 m	ν_{OH}

b = breit, m = mittel, s = stark, sh = Schulter, vs = sehr stark, w = schwach, $B_{(4)}$ = vierbindiges Bor.

<u>Tabelle XXI</u> IR-Spektrum (cm^{-1}) des dargestellten Polyborats und Vergleich mit einem bekannten 1:7-Salz

Absorptionsbanden des Tri-n-butyl-ammonium-(1:7)-borats	Vergleich mit [35a)] Tetrabutylammonium-(1:7)-borat	Zuordnung
675 s	673 m	Γ(Ring)
708 s	705 m	
723 w		
745 w	741 w	$\Gamma(B_{(3)}-O-B_{(3)})$
785 m	784 s	
830 m		
880 w	876 sh	$\nu_s(O-B_{(4)})$
930 vs	945 sh	
1028 vs	1030 vs	
1050 w	1057 sh	
1080 sh		$\nu(B_{(3)}-O-B_{(4)})$
1110 sh	1106 s	
1150 m,b		
1185 sh	1178 sh	$\nu_a(B_{(4)}-O-B_{(4)})$
	1224 sh	
1235 m		$\nu(B_{(3)}-O-B_{(3)})$
	1258 sh	
1325 m,b	1310 sh	
	1381 b	$\nu_a(O-B_{(3)})$
1400 - 1470 m,b	1430 s	
2920 w		
2940 m	2977 vs	ν_{CH}, ν_{NH}
3080 w		
3200 - 3440 m,b	3395 s	
	3445 sh	ν_{OH}

b = breit, m = mittel, s = stark, sh = Schulter, vs = sehr stark, w = schwach, $B_{(3)}$ = dreibindiges Bor.

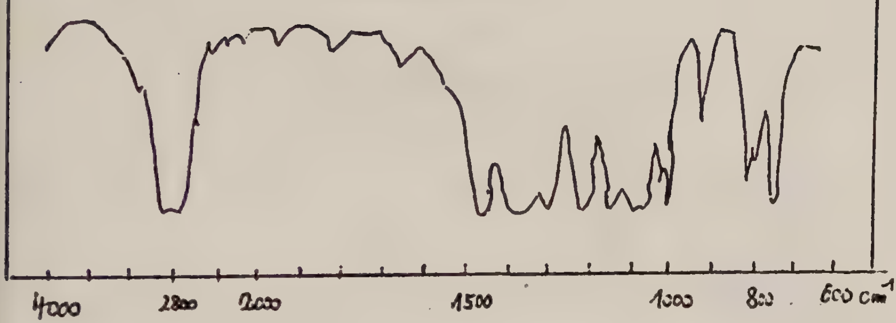
Die Spektren der verwendeten Basen und der gefundenen Polyborate zeigen die Abbildungen 8, 9, 10, 11, 12 und 13.

Die IR-Spektren sollen nun interpretiert werden.

Die Spektren der Basen zeigen leider in den charakteristischen Bereichen für Boratschwingungen meist ebenfalls Banden, doch wird die Zuordnung der "Boratbanden" durch Spektren entsprechender Borate von IR-inaktiven Kationen durchgeführt.

Abb. 8

Triäthylamin



Tri-n-butylamin

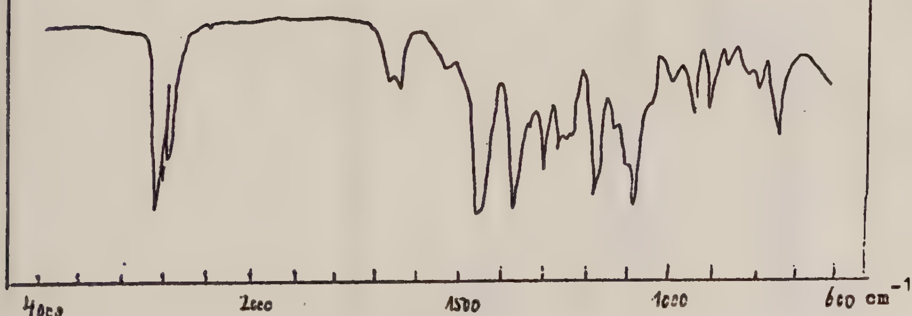
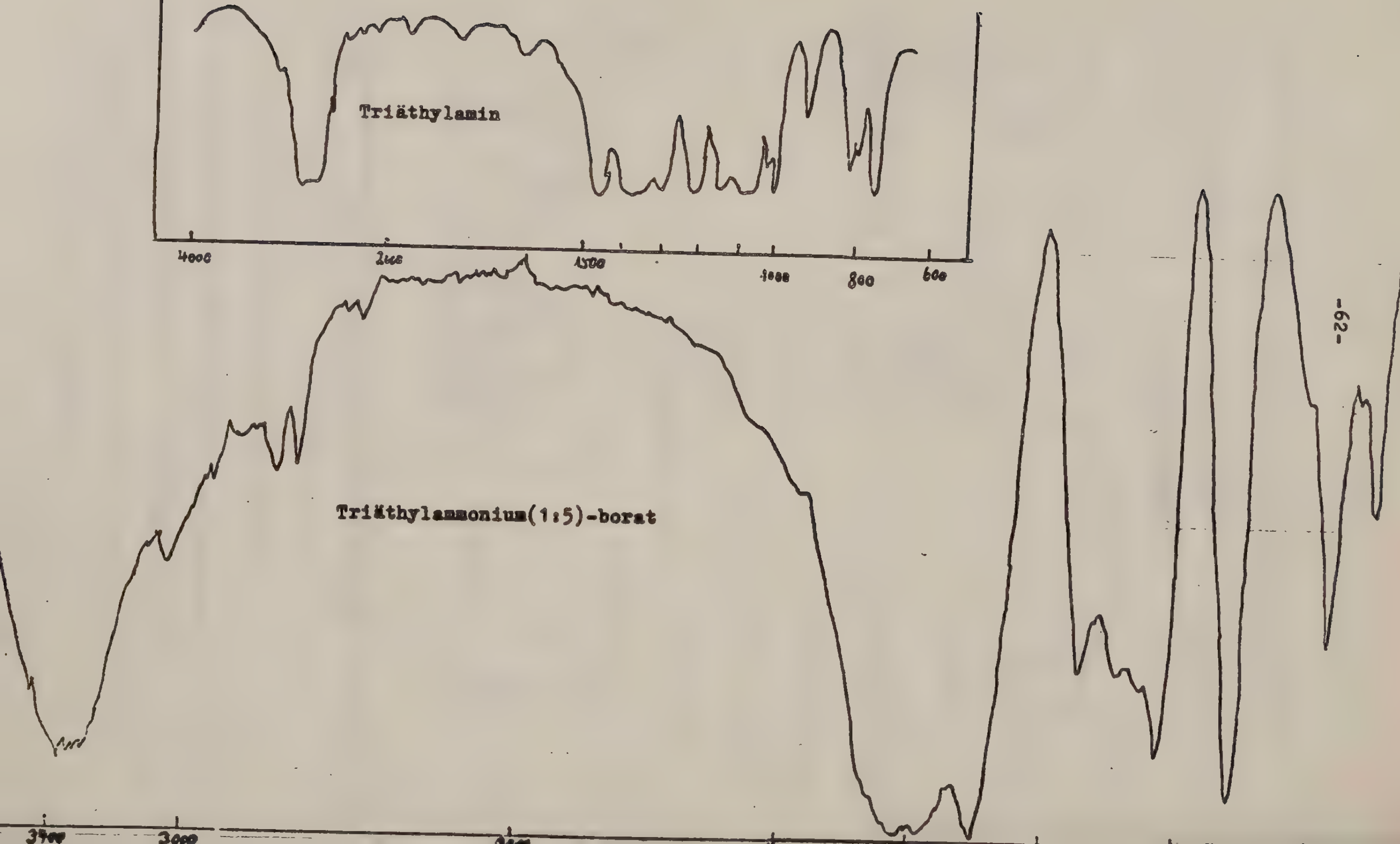
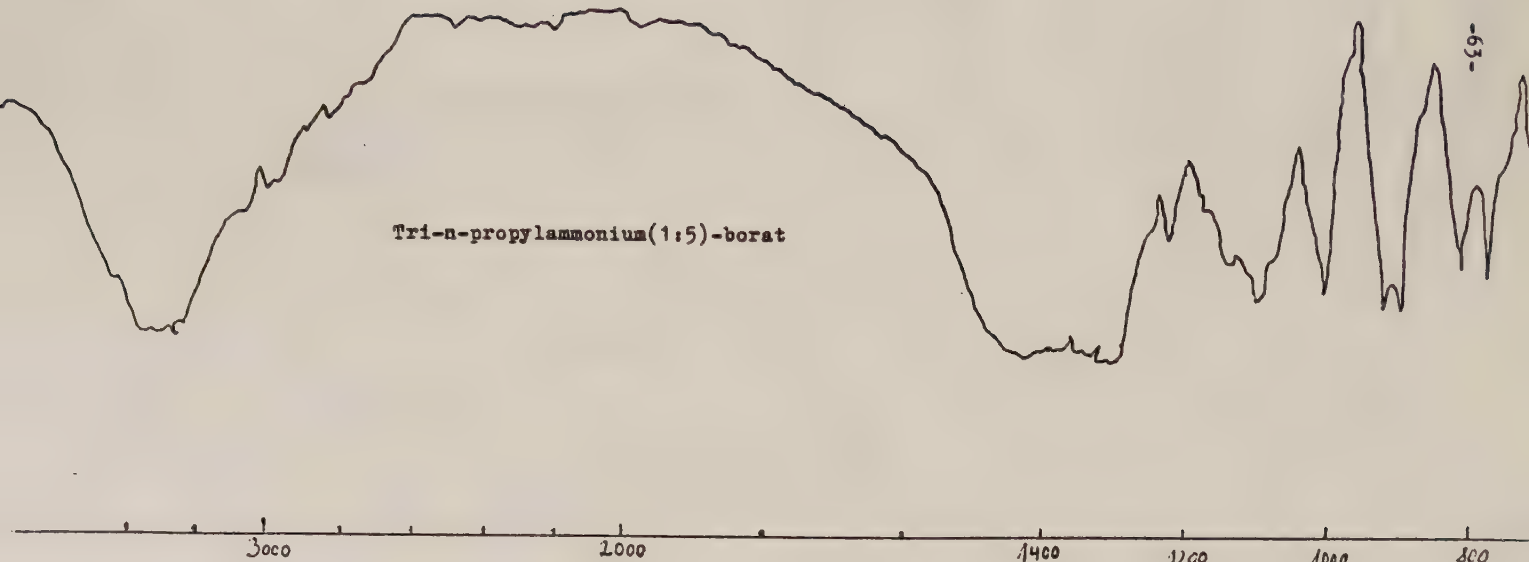


Abb. 9



Triäthylamin
4000
2000
1500
1000
800
600
Triäthylammonium(1:5)-borat
3400
3000

Abb. 10



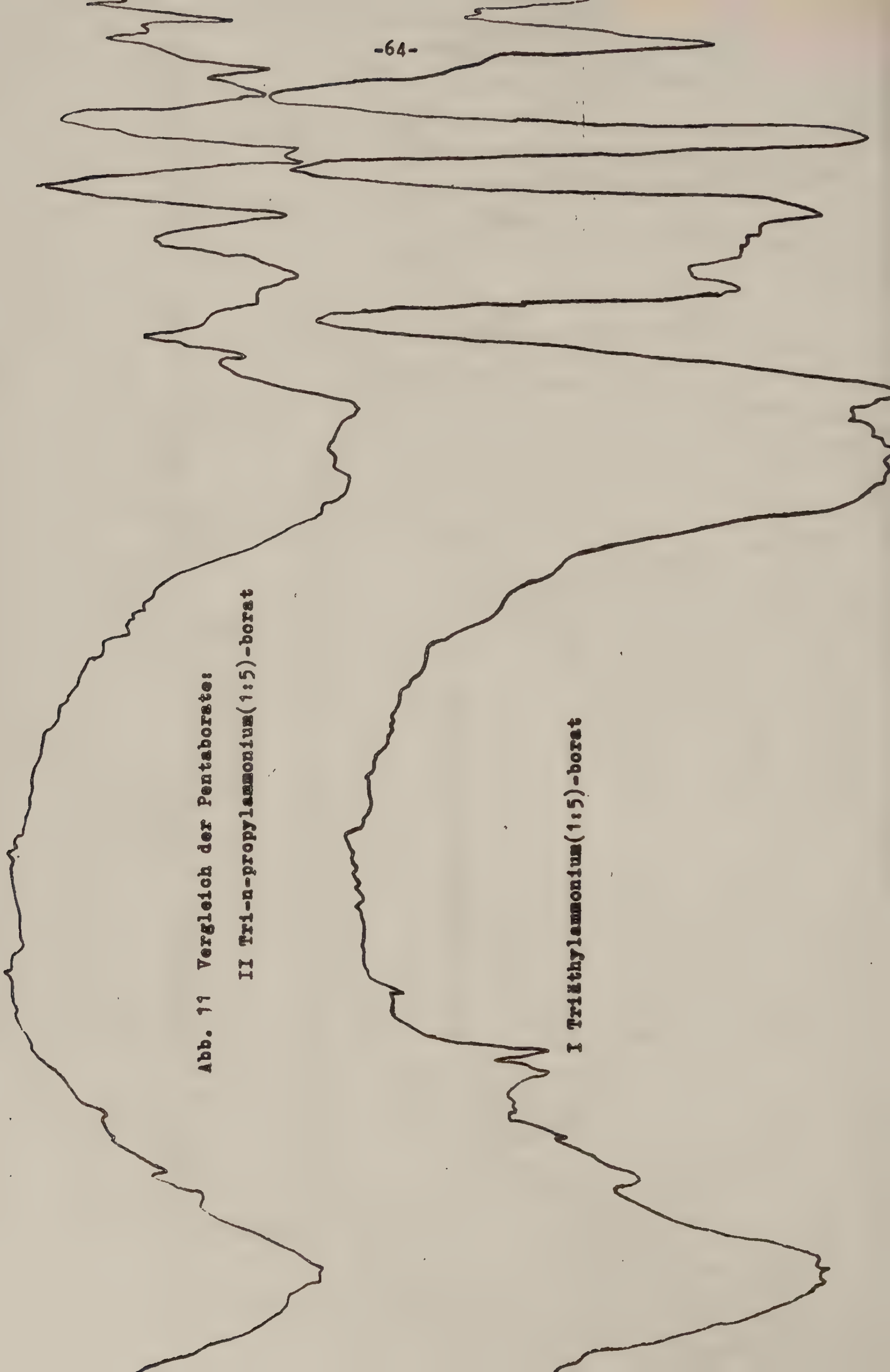
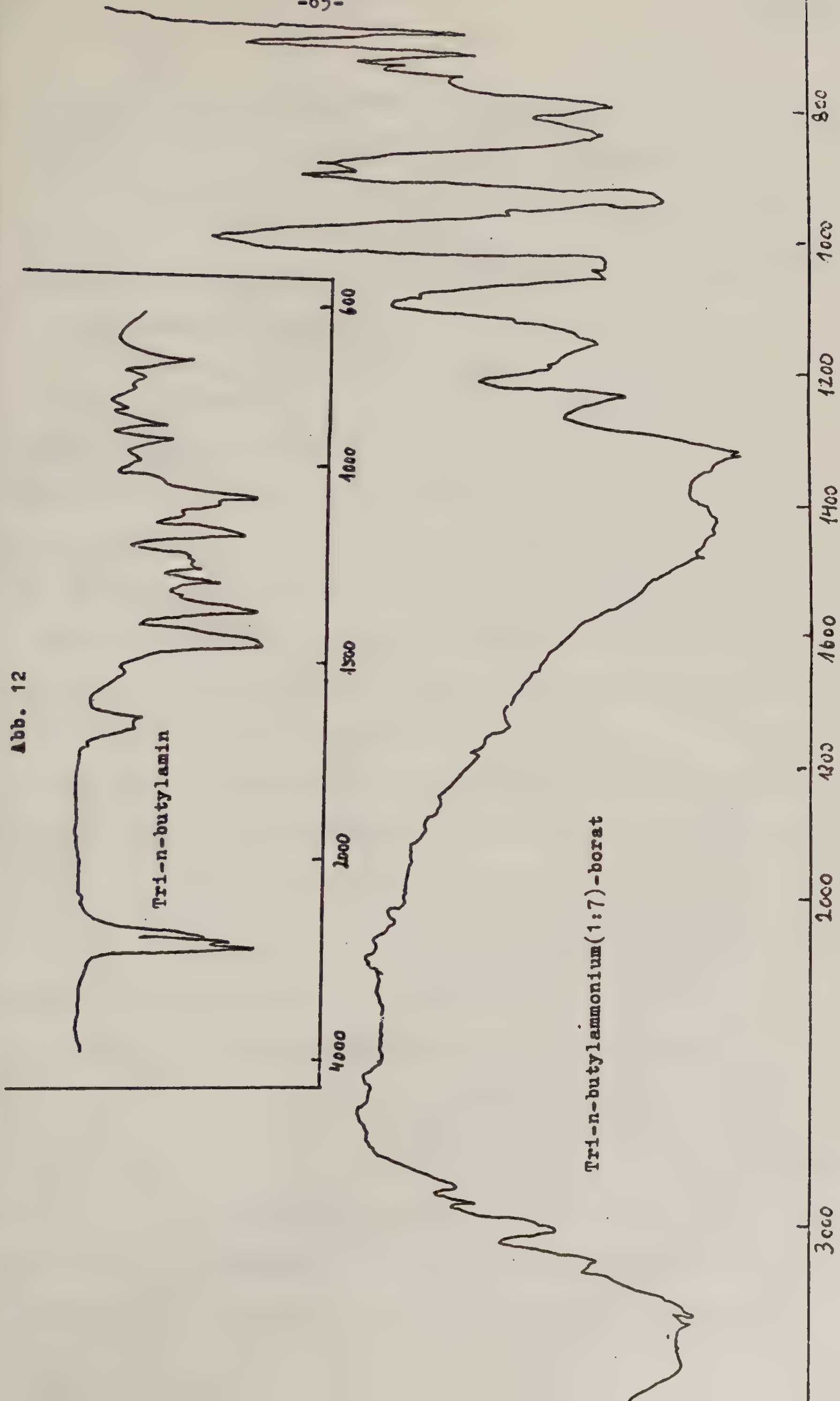


Abb. 11 Vergleich der Pentaborate:

Abb. 12


Tri-n-butylamin
4000
2000
1500
1000
600
Tri-n-butylammonium(1:7)-borat
3000
2000
1800
1600
1400
1200
1000
800

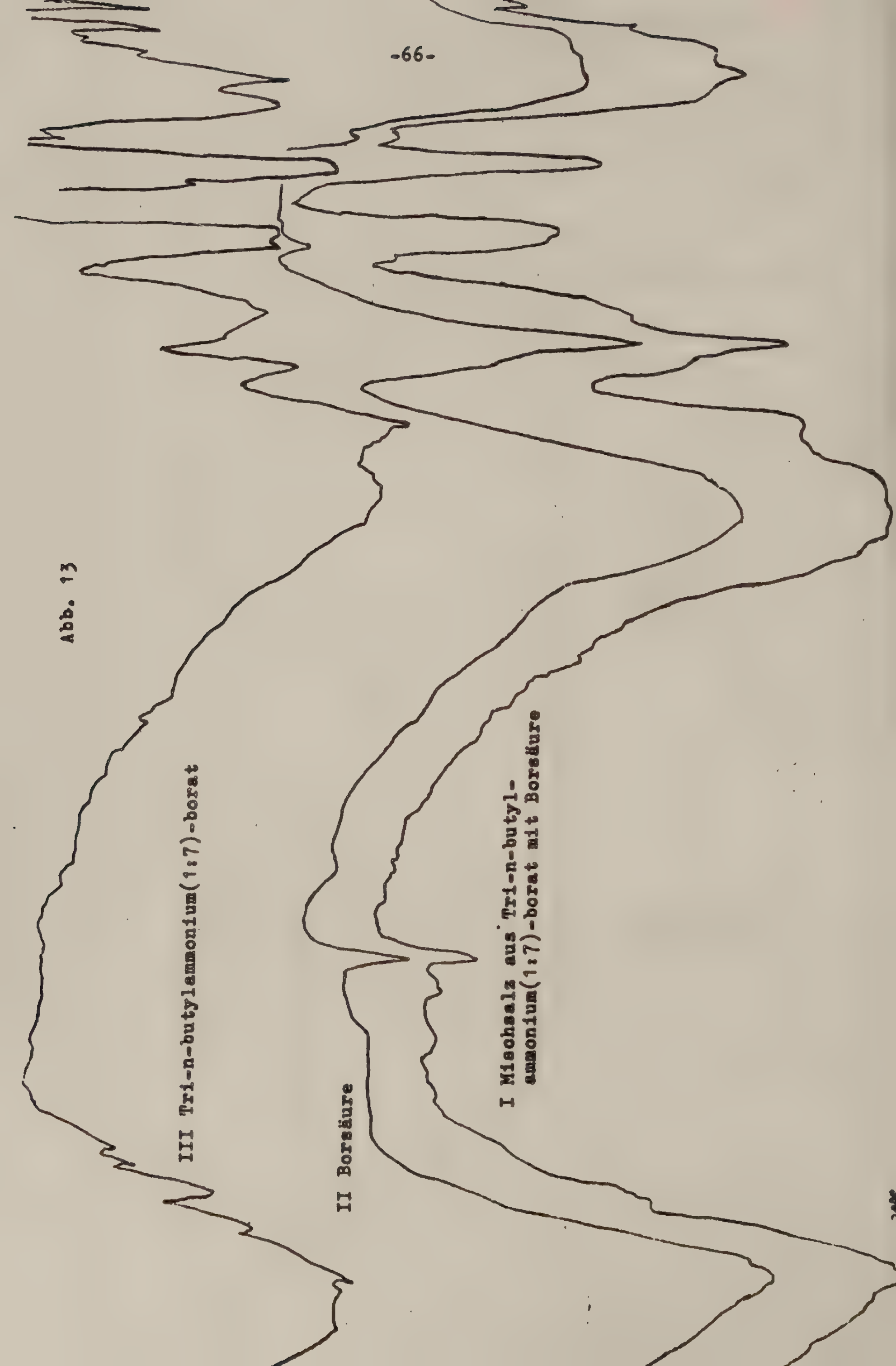

III Tri-n-butylammonium(1:7)-borat
II Borsäure
I Mischsalz aus Tri-n-butyl-
ammonium(1:7)-borat mit Borsäure

Abb. 13

Bei Betrachtung der Spektren fällt sofort die breite Bande um 1400 cm^{-1} auf, die sowohl bei den Pentaboraten der quaternären Basen und tertiären Basen als auch beim Tri-n-butylammoniumheptaborat auftritt. In diesem Absorptionsbereich handelt es sich um asymmetrische Valenzschwingungen des dreibindigen Bors, das mit Sauerstoff verbunden ist. In diesem Bereich kann bei allen vorliegenden Spektren keine Bandenverbreiterung wie etwa bei 1:3- und 1:5-Boraten festgestellt werden, was auf das Vorliegen eines größeren Moleküls hinweisen könnte, denn die BO_3-Gruppe kann nicht unbeeinflußt von ihrer Umgebung schwingen.

Die ν_{OH}-Banden erscheinen in allen dargestellten Spektren bei etwa 3200 cm^{-1} bis 3450 cm^{-1}. Sie sind stark ausgeprägt und werden teilweise überlagert durch N-H-Valenzschwingungen, die bei 2860 cm^{-1} bis 3000 cm^{-1} liegen. Außerdem liegen in diesem Bereich C-H-Valenzschwingungen des organischen Kations.

Die Abbildungen 5 und 6 mit den IR-Spektren der aus den quaternären Basen Trimethylbenzylammoniumhydroxid und Triäthylbenzylammoniumhydroxid hergestellten Pentaborate weisen kaum Unterschiede auf. Die Banden um 660 cm^{-1} werden durch Ringdeformationsschwingungen verursacht. Sie sind jedoch nur schwach ausgeprägt und bilden die energieärmsten Schwingungen. Die Ringschwingungen $\Gamma(B_{(3)}\text{-O-}B_{(3)})$, die zwischen zwei Triboratmolekülen entstehen, liegen etwa im Bereich von 700 cm^{-1} bis 745 cm^{-1} und haben gleichgroße Intensität bei beiden Salzen. Symmetrische Valenzschwingungen der tetraedrischen BO_4-Gruppe liegen bei 780 cm^{-1} bis 970 cm^{-1} und sind ebenfalls in beiden Verbindungen der Abbildungen 5 und 6 mittel bis stark ausgeprägt. Mittelstarke und breite Banden kennzeichnen den Schwingungsfrequenzbereich von 1010 cm^{-1} bis 1190 cm^{-1}, der von

den Valenzschwingungen $\nu(B_{(3)}-O-B_{(4)})$ und den energiereicheren $\nu(B_{(4)}-O-B_{(4)})$ herrührt. Bei den anderen, für die betreffenden Borate nicht charakteristischen Banden handelt es sich um solche, die auf den Einsatz von IR-aktiven organischen Basen als Kationen zurückzuführen sind.

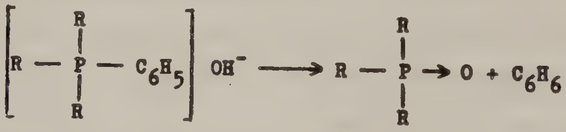
Bei den Spektren der Abbildungen 9, 10, 11, 12 und 13 ist die Valenzschwingung der planaren Baugruppe BO_3 am stärksten ausgeprägt. Unterschiede ergeben sich hauptsächlich zwischen den 1:5-Salzen des Triäthylamins und Tri-n-propylamins und dem 1:7-Salz des Tri-n-butylamins. So sind die Ringdeformationsschwingungen beim Heptaborat nach kleineren Wellenzahlen hin verschoben und die $\Gamma(B_{(3)}-O-B_{(3)})$-Schwingung weist bei 723 cm $^{-1}$ eine zusätzliche Bande auf, die bei den Pentaboraten der anderen tertiären Basen fehlt. Auffallend ist auch der Unterschied der Valenzschwingungen $\nu(B_{(3)}-O-B_{(4)})$ im Bereich von 1021 cm $^{-1}$ bis 1110 cm $^{-1}$, die beim Heptaborat sehr stark und scharf und beim Pentaborat durch breitere Banden gekennzeichnet sind. In Abbildung 13 sind die Spektren des Heptaborats mit Borsäure (Mischsalz I), der reinen Borsäure (II) und des reinen Tri-n-butylammoniumheptaborats (III) übereinander projeziert. Die charakteristischen Borsäurebanden bei 1195 cm $^{-1}$ und 2250 cm $^{-1}$ finden sich nur in III der Abbildung 13 nicht wieder, dagegen weist das reine Heptaborat eine mittelstarke Bande der $B_{(3)}-O-B_{(3)}$-Valenzschwingung bei 1235 cm $^{-1}$ auf. Anstelle der breiten Bande bei 790 cm $^{-1}$ bei der reinen Borsäure treten bei I der Abbildung 13 schon einzelne Peaks und Schultern auf, beim reinen Salz III ist dieser Bereich dagegen deutlich in mehrere Peaks aufgespalten. Wenig ausgeprägt sind die Unterschiede in den charakteristischen Banden zwischen den Pentaboraten mit

den tertiären Basen Triäthylamin und Tri-n-propylamin (Abb. 11).

Bemerkenswert gut ist die Übereinstimmung der gemessenen IR-Daten der dargestellten Salze mit den Vergleichswerten der in den Tabellen XIX bis XXI aufgeführten Polyborate. Auch andere von Heller [35c] dargestellte 1:5- und 1:7-Polyborate weisen IR-Werte auf, die mit den gemessenen IR-Daten der neu dargestellten 1:5- und 1:7-Polyborate gut übereinstimmen. Verschiebungen bzw. Abweichungen der Wellenzahlen der verschiedenen Polyborate gegenüber den Vergleichsdaten der bereits bekannten Salze erklären sich durch die Verschiedenheit der verwendeten IR-aktiven organischen Basen als Kationen, die in den Polyboraten wirksam sind.

5. Diskussion und Deutung der Ergebnisse

Die zu der ersten Versuchsreihe herzustellende Base Tetraphenylphosphoniumhydroxid eignet sich nicht zur Darstellung von Polyboraten in nichtwässrigen Lösungsmitteln, da die Handhabung dieser Base, insbesondere schon ihre Herstellung, größte Schwierigkeiten bereitet. Quaternäre Phosphoniumhydroxide spalten sehr leicht die "Phenylgruppe" ab:



Ihre Reaktionsweise ist stark verschieden von der der quaternären Ammoniumbasen, die viel beständiger sind. Die am leichtesten austretenden Gruppen aus quaternären Phosphoniumhydroxiden mit verschiedenen organischen Gruppen in der Molekel sind [36]: Allyl, Benzyl > Phenyl > Methyl > 2 Phenyläthyl > Äthyl > höhere Alkylgruppen. Die Affinität des Sauerstoffs zum Phosphor ist sehr viel größer als die vom Sauerstoff zum Stickstoff. Das "O"-Atom in den Phosphoniumhydroxiden hat das Bestreben, eine der vier Koordinationsstellen der "inneren Sphäre" zu besetzen. Dadurch wird eine der vier organischen Gruppen in Form des Kohlenwasserstoffs leicht verdrängbar, und zwar diejenige, die die größte Neigung hat, sich mit dem positiven H^+-Ion zu vereinigen, also beispielsweise die Phenylgruppe in Form von Benzol. Die entstehenden Phosphinoxide sind dann sehr schwache Basen und bilden mit schwachen Säuren wie H_3BO_3 keine beständigen Salze. Die Zersetzung der quaternären Phosphoniumhydroxide beginnt bereits beim Versuch der Herstellung der Lösung aus den Salzen [37].

Aus den aufgestellten Versuchsreihen mit quaternären Ammoniumbasen und tertiären Aminen und den verschiedenen Darstellungsmethoden geht hervor, daß nach der Esterhydrolysenmethode im Falle der quaternären Basen Benzyltrimethylammoniumhydroxid und Benzyltriäthylammoniumhydroxid nach Einengen der Reaktionslösungen sowohl in Methanol als auch in Äthanol Polyborate ausfallen. Nach den Analysendaten haben diese Borate das Base : Borsäure-Verhältnis, also das N : B-Verhältnis, von 1 : 5, das sich weitgehend unabhängig von den Ausgangsmengen der Reaktionspartner bildet. Solche "Pentaborate" sind mit anderen organischen Kationen gut bekannt, und die IR-Banden der Benzyltrimethylammonium- und Benzyltriäthylammonium-Salze stimmen gut mit den charakteristischen Banden anderer 1:5-Borate überein (s.Tabelle XIX, Seite 54). Auch durch Eindampfen im Vakuum aus methanolischer und äthanolischer Lösung mit Borsäurelösung lassen sich bei Verwendung der quaternären Benzyltrimethyl- und Benzyltriäthylammonium-Basen Salze isolieren, deren Analysenwerte mit denen der durch Hydrolyse gewonnenen Verbindungen übereinstimmen. Auch die IR-Spektren der nach den verschiedenen Methoden dargestellten Salze sind ohne Unterschied. Die Basen sind also unter diesen Bedingungen in der Lage, als Kationen in Polyboraten zu wirken. Betrachtet man die Basizität, so kann man sagen, daß die Basen durch die Hydroxylgruppen praktisch einen p_H-Wert von 14 besitzen. Die Bildung eines Polyborats hängt jedoch auch entscheidend vom Raumbedarf der Base ab. Es lassen sich hier keine exakten Angaben über die Größe der eingesetzten Basen machen, doch können sie prinzipiell nach steigendem Raumbedarf in eine Reihe eingeordnet werden:

quaternäre Basen: Benzyltrimethylammoniumhydroxid < Benzyltriäthylammoniumhydroxid

tertiäre Basen: Triäthylamin < Tri-n-propylamin < Tri-n-butylamin < Trioctylamin

Tribenzylamin läßt sich auf Grund der unbekannten Größe der Liganden nicht in dieses Schema einordnen.

Allgemein steht die Basizität einer Base mit ihrem Raumbedarf in Zusammenhang, und die Zunahme des Elektronendrucks auf das Zentralion, verursacht durch die Anhäufung von Alkylgruppen, sollte die Basizität der Base erhöhen. Das ist jedoch bei einigen Basen in der aufgeführten Reihe nicht der Fall, und Unstetigkeiten dieser Art findet man etwa in den Reihen Benzylamin - Methylbenzylamin → N,N-Dimethylbenzylamin oder auch in der Reihe von $NH_3 \rightarrow N(CH_3)_3$. Hier wie dort durchlaufen diese Reihen ein Basizitätsminimum und bewirken dadurch eine andere Reaktivität des Systems. Beispielsweise ist der Raumbedarf des Benzyltriäthylammoniumhydroxids größer als der des Benzyltrimethylammoniumhydroxids bei praktisch gleich starker Basizität. Bestimmt durch diesen Umstand und durch die Hydroxylgruppen, kann die Reaktionsfreudigkeit dieser Base schon als geringer angesehen werden, was zum Teil in den eingeschränkten Variationsmöglichkeiten der Ausgangsmolaritäten bei der Eindampfmethode zum Ausdruck kommt (vgl. Tabelle $XIII_1$, Seite 48).

Weil die Polyborate bei der Methode der Esterhydrolyse mit organischen Kationen im allgemeinen kristallwasserfrei entstehen und man aus Breitlinien-PMR-Spektren bei Polyboraten mit organischen Kationen im Gegensatz zu solchen mit anorganischen Kationen keine weiteren Aussagen machen kann, schreibt man in Analogie zu den Pentaboraten mit anorganischen Kationen für die neu dargestellten

Benzyltrimethylammonium(1:5)- und Benzyltriäthylammonium(1:5)-Borate die Strukturformeln $\left[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3\right]\left[B_5O_6(OH)_4\right]$ und $\left[C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3\right]\left[B_5O_6(OH)_4\right]$.

Diese Formulierungen und die daraus berechneten Werte der Verbindungen stimmen recht gut mit den gefundenen Durchschnittswerten der Analysenergebnisse überein. Für das Benzyltrimethylammoniumpentaborat der Summenformel $C_{10}H_{20}NO_{10}B_5$ mit dem Molekulargewicht 368,4 ergeben sich die theoretischen Gehalte wie folgt: 32,52 % C, 3,79 % N, 14,9 % B, 5,42 % H. Aus der Boresterhydrolyse dargestellte Salze haben potentiographisch: 3,73 % N, 13,94 % B, und die CHN-Analyse ergibt 33,42 % C, 3,88 % N, 5,68 % H. Die nach der Eindampfmethode aus Methanol dargestellten Salze ergeben potentiographisch 3,73 % N, 14,32 % B. Die CHN-Analyse weist 34,23 % C, 3,89 % N und 5,89 % H aus. Die geringe Diskrepanz läßt sich erklären, wenn man annimmt, daß auch nach dem Trocknen noch Alkohol durch starke Solvation im Salz vorhanden ist. Die durch Eindampfen im Vakuum gewonnenen Verbindungen haben analytisch praktisch die gleiche Zusammensetzung wie die durch Esterhydrolyse erhaltenen Salze.

Für das Benzyltriäthylammoniumpentaborat der Summenformel $C_{13}H_{26}NO_{10}B_5$ mit dem Molekulargewicht 410,5 ergeben sich die theoretischen Gehalte zu 37,95 % C, 3,4 % N, 13,38 % B, 6,32 % H. Die durch Boresterhydrolyse hergestellten Salze haben folgende Werte (Seite 43, Tabelle VI_1 Nr. 1 - 5):

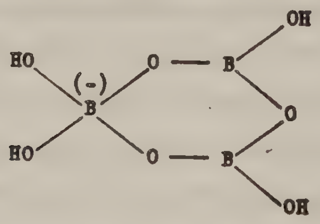
aus Äthanol 39,63 % C, 3,03 % N, 6,91 % H; 3,24 % N, 13,3 % B

(Seite 43, Tabelle VI_1 Nr. 6 - 10):

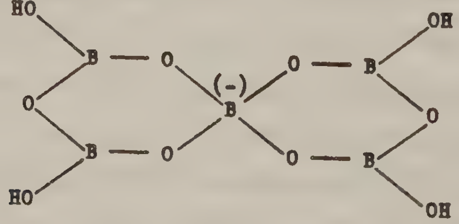
aus Methanol 38,8 % C, 3,15 % N, 7,18 % H; 3,25 % N, 12,88 % B.

Die durch die Eindampfmethode hergestellten Salze haben folgende Analysenwerte: 3,41 % N, 13,57 % B; 38,79 % C, 3,53 % N, 6,41 % H. Die drei letzten Werte stammen aus der C,H,N-Analyse. Auch hier stimmen die praktisch gefundenen Werte mit den theoretisch berechneten so gut überein, daß die geringfügigen Unterschiede in den Zahlenwerten, vorhanden noch durch Alkohol im Salz, erklärlich sind.

Die Formulierung der Boratanionen als $[B_xO_y(OH)_z]^{a-}$ stützt sich auf die Strukturprinzipien von Christ, Edwards und Ross [16]. Das Grundgerüst ist das Anion der Triborsäure $[B_3O_3(OH)_4]^-$:



ein ebener Boroxin-Ring, in dem zwei BO_3-Dreiecke und ein BO_4-Tetraeder über gemeinsame Sauerstoffecken verbunden sind. Ringe mit einem oder zwei tetraedrischen Boratomen sind besonders stabil. Durch Verschmelzen zweier solcher Ringe an einem tetraedrischen Boratom gelangt man zum Pentameren, wobei zwei Sechsringe spiranartig über ein vierbindiges Boratom verbunden sind:



Die Existenz dieses Ions wurde in synthetischen $K_2O \cdot 5B_2O_3 \cdot 8H_2O$ auf vielfältige Art und Weise sichergestellt [38)39)40)41)42)].

Wahrscheinlich liegt dieses Ion, das zu den Inselboratstrukturen gehört, auch in den durch Boresterhydrolyse und durch Eindampfen im Vakuum dargestellten 1:5-Boraten von Benzyltrimethylammonium- und Benzyltriäthylammonium vor.

Im Beisein von Triäthylamin führt die Hydrolyse des Tris(methoxy)-borans im organischen Medium in einem breiten Variationsbereich der Ausgangsmolaritäten stets zu einem konstanten Base:Säure-Verhältnis von 1 : 5. Auch mit dem durch Eindampfen im Vakuum hergestellten Salz gibt die Analyse übereinstimmende Werte. Die IR-Spektren, potentiographische Analysen sowie C,H,N-Analysen lassen gemeinsam den Schluß zu, daß ein Salz folgender Formulierung entstanden ist: $\left[(C_2H_5)_3NH\right]\left[B_5O_6(OH)_4\right]$.

Für das Triäthylammoniumpentaborat der Summenformel $C_6H_{20}NO_{10}B_5$ mit dem Molekulargewicht 320,3 ergeben sich die theoretischen Gehalte zu: 22,42 % C, 4,36 % N, 17,13 % B, 6,23 % H. Gefunden wurden bei den Salzen aus der Esterhydrolyse 4,28 % N, 17,06 % B; 22,91 % C, 4,36 % N, 6,44 % H und nach der Eindampfmethode (vgl. Tabelle VII_1 Seite 44) 4,28 % N, 17,09 % B; 22,9 % C, 4,48 % N und 6,32 % H. Die Ergebnisse sprechen nur für geringe Absorption von Lösungsmitteln im Polyborat. Erst bei zu großen Wasserzugaben (etwa doppelt so großes molares Verhältnis von Ester : Wasser) fällt Borsäure. Für die Struktur des Anions ist wieder das Pentaborat-Anion anzunehmen.

Die p_K-Werte von Triäthylamin (3,24) und Tri-n-propylamin (3,26) sind ungefähr gleich. Mit Tri-n-propylamin als Base erhält man bei der Boresterhydrolyse weitgehend unabhängig von den Ausgangsmolaritäten ein Polyborat mit dem N:B-Verhältnis von ungefähr 1 : 5.

Die Eindampfmethode liefert identische Ergebnisse erst bei molaren Ansätzen von Base : Borsäure > 1 : 5. Die IR-Spektren gleichen einander und die analytischen Werte lassen die Strukturformel $\left[(C_3H_7)_3NH\right] \left[B_5O_6(OH)_4\right]$ zu. Für das Tri-n-propylammoniumhexaoxotetrahydroxopentaborat der Summenformel $C_9H_{26}NO_{10}B_5$ mit dem Molekulargewicht 362,4 errechnet sich theoretisch folgender Prozentgehalt: 29,75 % C, 3,85 % N, 15,15 % B, 7,16 % H. Für das Salz aus der Boresterhydrolyse ergibt sich 3,79 % N und 14,97 % B potentiographisch; 30,98 % C, 3,81 % N und 7,41 % H aus der C,H,N-Analyse. Für das Salz aus der Eindampfmethode erhält man 3,79 % N und 14,95 % B potentiographisch und 30,03 % C, 3,82 % N und 7,23 % H aus der C,H,N-Analyse. Auch hier ist für die Struktur des Anions das bekannte Inselpentaborat-Ion anzunehmen.

Mit einem p_{K_B}-Wert von 4,07 ist Tri-n-butylamin schon eine merklich schwächere Base als beispielsweise Triäthylamin. Der Variationsbereich der Ausgangsmengen ist in diesem Falle bei der Esterhydrolysenmethode und auch beim Eindampfen im Vakuum von Base und Borsäure schon stärker eingeschränkt, will man definierte und konstante N:B-Verhältnisse erhalten. So liefert die Esterhydrolyse nur konstante Ergebnisse von N : B = 1 : 7 bei Ansätzen von Base : Ester : Wasser = 1 : 1 : 5 bis 1 : 5 : 13 und bei der Eindampfmethode bei Ansätzen von Base : Borsäure = 1 : 10 bis 1 : 15. Bei abweichenden molaren Ansätzen fällt nur Borsäure aus oder aber schlecht reproduzierbare Borat-Borsäuregemische wechselnder Zusammensetzung. Die IR-Spektren sprechen für diesen Sachverhalt (Abb.13). Aus den in Betracht kommenden Analysendaten kann für die entstandene Verbindung des Tri-n-butylamins folgende Formel angegeben werden: $\left[(C_4H_9)_3NH\right] \left[B_7O_6(OH)_{10}\right]$.

Für diese Formulierung errechnet sich theoretisch nach der Summenformel $C_{12}H_{38}NO_{16}B_7$ mit dem Molekulargewicht 528,3 folgender Prozentgehalt: 27,22 % C, 2,64 % N, 14,55 % B, 7,18 % H. Die Boresterhydrolysenmethode liefert Salze, die potentiographisch Gehalte von 2,62 % N und 14,09 % B ergeben, und nach der C,H,N-Analyse ist 27,0 % C, 2,60 % N und 7,50 % H in der Verbindung vorhanden. Die Salze nach der Eindampfmethode zeigen potentiographisch die Werte 2,68 % N und 14,56 % B; die C,H,N-Analyse ergibt 28,84 % C, 2,69 % N und 7,51 % H.

Über die Struktur des Inselpolyborations $\left[B_7O_6(OH)_{10}\right]^-$ ist noch nichts Gesichertes bekannt. Der hohe Gehalt an OH^--Gruppen in diesem Anion läßt vermuten, daß sich dieses Ion aus schon zwei bekannten Inselpolyborationen, die über Wasserstoffbrücken miteinander verbunden sind, zusammensetzt. Außerdem wäre es denkbar, daß in den 1:7-Boraten auf Grund der sperrigen Kationen Hohlräume entstehen, in denen sich Borsäure einlagert. Diese Theorie kann jedoch in dieser Arbeit nicht bestätigt werden, denn wie die Tabelle XXI, Seite 60, und die Abbildungen 12 und 13, Seite 65 und 66, zeigen, sind beim reinen Heptaborat keine charakteristischen Banden der Borsäure vorhanden.

Die Hydrolyse in Gegenwart einer Lösung von Tribenzylamin in Aceton und Butanol führt nicht zu einer Salzbildung, sondern es bilden sich unter den Reaktionsbedingungen nur Base und Borsäure, die spektroskopisch einwandfrei bestimmt werden können. Eindampfen im Vakuum zeigt dieselben Resultate. Beim Tribenzylamin, dessen p_{K_B}-Wert 9,33 ist, wirken Basizität und Sperrigkeit in gleicher Richtung und verhindern so eine Reaktion unter den gegebenen Bedingungen. Die Polarisierbarkeit des freien Elektronenpaares am Stickstoff wird durch drei Benzyl-

gruppen stark eingeschränkt, denn ein äußeres Feld, wie der Borsäure-Dipol, kann dann nicht mehr so gut auf das freie Elektronenpaar einwirken. Außerdem dürfte hier noch ein schwacher Mesomerie-Effekt von Bedeutung sein, der die "statische Lage" der Elektronen, die ja vor allem für die Energie des Grundzustandes des Moleküls verantwortlich sind, beeinflußt und soweit erniedrigt, daß eine Reaktion unter den Versuchsbedingungen nicht erzwungen werden kann.

Mit Trioctylamin als Base lassen sich gleichfalls keine Salze isolieren. Die Sperrigkeit des Moleküls und die Abnahme der Basizität der Verbindung verhindern die erfolgreiche Reaktion. Die gewonnenen Niederschläge erweisen sich spektroskopisch als reine Borsäure; die nach dem Eindampfen isolierten und in Nujol vermischten Öle zeigen im IR-Spektrogramm verschmierte Banden und machen eine Identifizierung nicht möglich.

Beim Vergleich der hier untersuchten organischen quaternären Ammoniumbasen und tertiären Aminen in bezug auf ihre Fähigkeit, als Kation in Polyboraten zu fungieren, kann festgestellt werden, daß sich die Reaktivität der Base hauptsächlich nach ihrer Basizität richtet. Zunächst entscheidet jedoch die Borkonzentration im Reaktionsgemisch darüber, ob ein Polyboration überhaupt gebildet werden kann, dann beeinflußt jedoch der p_H-Wert der Lösungen die Zusammensetzung dieser Polyborate.

So können die stark basisch reagierenden quaternären Ammoniumbasen Benzyltrimethyl- und Benzyltriäthylammoniumhydroxid, deren p_H-Werte praktisch identisch sind, Polyborate mit einem N:B-Verhältnis von 1 : 5 bilden. Offenbar stellt dieses Verhältnis von 1 : 5 in den Salzen die untere Grenze der möglichen Verhältnisse dar, denn auch mit anderen starken Basen wie Piperidin, Tetramethylammoniumhydroxid

und Tetraäthylammoniumhydroxid wurden von Heller [20] hauptsächlich Salze mit dem bevorzugten Verhältnis N : B = 1 : 5 gefunden. Auch die tertiären Amine Triäthylamin und Tri-n-propylamin, deren Basizität etwa gleich groß ist, bilden Polyborate mit dem N:B-Verhältnis von 1 : 5. Das weniger stark basische Tri-n-butylamin, dessen p_{K_A} = 9,93 [43] beträgt, kondensiert dagegen zu einem 1:7-Polyborat noch unbekannter Struktur. Mit derselben Base und mit Tetrapropylammoniumhydroxid sowie Tetrabutylammoniumhydroxid gelang es Heller [20] ebenfalls, 1:7-Polyborate zu erhalten. Aus wässriger Lösung sind nach diesen Verfahren nur 1:7-Polyborate von Benzyldimethylammonium- und Benzyldimethyl-n-propylammoniumhydroxid bekannt [35]. Offensichtlich zwingt bei diesen Polyboraten ein großer Raumbedarf des Kations zur Bildung von Heptboraten. Eine scharfe Grenze in bezug auf die Raumerfüllung und Basizität einer Base im Hinblick auf ihre Reaktionsfreudigkeit kann nicht gezogen werden. Hier helfen nur Untersuchungen mit einer Vielzahl von Basen, um eine sinnvolle und abschließende Beurteilung dieser Frage zu geben.

Aus den bisher zur Verfügung stehenden Ergebnissen läßt sich jedoch ablesen, daß "Stickstoffbasen" in nicht wässrigen Lösungsmitteln, deren Basizität einen gewissen Schwellwert unterschreitet, nicht mehr als Kationen in Polyboraten wirken können, beispielsweise Urotropin. Tritt parallel zur abnehmenden Basizität noch eine große Sperrigkeit auf, die das freie Elektronenpaar am Stickstoff bei tertiären Basen nicht mehr polarisierbar macht, dann kommt unter den gegebenen Bedingungen auch durch Wechsel des Lösungsmittels keine Reaktion zustande. Andererseits bewirkt bei erfolgreicher Reaktion ein großer Raumbedarf der Base bei hinreichender Basizität eine stärkere Kondensation des Polyborats als eine weniger sperrige Base

bei gleicher Basizität. Einige dieser Schlußfolgerungen sind in Tabelle XXII zusammengefaßt.

Tabelle XXII Einordnung der untersuchten quaternären Ammoniumbasen und tertiären Amine nach Basizität, Größe und Fähigkeit, in Polyboraten als Kationen zu wirken

Verwendete Base ↓ abnehmende Basizität	Sperrigkeit	Polyborat
Benzyltrimethyl-ammoniumhydroxid	groß	Benzyltrimethyl-ammonium - 1 : 5
Benzyltriäthyl-ammoniumhydroxid	groß	Benzyltriäthyl-ammonium - 1 : 5
Triäthylamin	klein	Triäthylammonium-1 : 5
Tri-n-propylamin	zunehmend	Tri-n-propylammonium-1 : 5
Tri-n-butylamin	zunehmend	Tri-n-butylammonium-1 : 7
Triootylamin	zunehmend	keine Salzbildung
Tribenzylamin	groß	keine Salzbildung

Es zeigt sich, daß aus den bisher vorliegenden Ergebnissen die bislang verwendeten Basen nicht exakt in eine Reihe zunehmender oder abnehmender Reaktionsfreudigkeit eingeordnet werden können, denn die hier angewendeten Untersuchungsmethoden gestatten es nicht, physikalisch-chemische Aussagen über die Reaktionen selbst zu machen.

Ein physikalisch-chemischer Aspekt soll hier jedoch diskutiert werden, um Aussagen über die thermodynamische Stabilität der Salze machen zu können. Die thermodynamische Stabilität eines Salzes wird durch die Größe der Kristallgitterenergie bestimmt und ist damit

ine Funktion der Größe und der Gestalt von Anion und Kation, die
as Gitter bilden. Daß Tribenzylamin und Trioctylamin mit dem Hydro-
yseprodukt von Tris(methoxy)boran keine Salze bildet, liegt neben
en zuvor gegebenen Erklärungen sicherlich auch daran, daß die
ristallgitterenergien der Salze sehr niedrig sind. Diese werden
urch große Unterschiede in der Ionengröße und/oder Kristallpackungs-
ffekten hervorgerufen. Es wäre wünschenswert, die Möglichkeit oder
möglichkeit der Salzbildung auch vom thermodynamischen Standpunkt
us systematisch zu untersuchen, um aus quantitativen thermodynami-
hen Daten eine größtmögliche Genauigkeit der Einordnung von Ammo-
umbasen im Hinblick auf ihre Verwendung als Kationen in Polybora-
n vorzunehmen.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird die Darstellung von Polyboraten mit sperrigen Kationen in organischen Lösungsmitteln nach der "Esterhydrolysenmethode" mit Tris(methoxy)boran und durch Eindampfen im Vakuum von in organischen Lösungsmitteln gelösten sperrigen Basen mit in Methanol gelöster Borsäure untersucht. Sperrigkeit und Basizität der verwendeten Basen sind von entscheidendem Einfluß auf die Frage, ob sich ein Salz oder welches Polyborat sich bildet. Bei Basen mit sehr großem Raumbedarf und zu geringer Basizität, wie zum Beispiel beim Tribenzylamin und Triootylamin, zeigt sich, daß diese Basen nicht in der Lage sind, als Kationen in Polyboraten wirksam zu werden.

Bei sehr starken Basen wie Benzyltrimethylammoniumhydroxid und Benzyltriäthylammoniumhydroxid erhält man nach der Methode der Esterhydrolyse und auch durch Eindampfen der Reaktionslösungen von Base und Borsäure im Vakuum identische Ergebnisse mit folgender Zusammensetzung: $\left[C_6H_5CH_2N(CH_3)_3\right]\left[B_5O_6(OH)_4\right]$ und $\left[C_6H_5CH_2N(C_2H_5)_3\right]\left[B_5O_6(OH)_4\right]$. Die großvolumige Base Tri-n-butylamin, deren Basizität für die Reaktion ausreichend ist, erzwingt durch ihren Raumbedarf ein Heptaborat, das durch Esterhydrolyse und auch durch Eindampfen im Vakuum von Base mit Borsäure gleichermaßen erhalten wird. Die Verbindung hat vermutlich die Formel $\left[(C_4H_9)_3NH\right]\left[B_7O_6(OH)_{10}\right]$. Mit weniger sperrigen Basen wie Triäthylamin und Tri-n-propylamin, die jedoch stärker basisch sind als Tri-n-butylamin, lassen sich mit Hilfe der Hydrolysenmethode und der Eindampfmethode Verbindungen der Zusammensetzungen $\left[(C_2H_5)_3NH\right]\left[B_5O_6(OH)_4\right]$ und $\left[(C_3H_7)_3NH\right]\left[B_5O_6(OH)_4\right]$ isolieren.

7. Literaturverzeichnis

1) A. Rosenheim und F. Leyser: Z. Anorg. Chem. 119, (1921) 21.

2) A. Ferrari und L. Coghi: Gazz. chim. ital. 71, (1941) 129.

3) K. F. Jahr und J. Fuchs: Chem. Ber. 96, (1963) 2457.

4) J. Fuchs und K. F. Jahr: Chem. Ber. 96, (1963) 2460.

5) G. Heller: J. inorg. nucl. Chem. 27, (1965) 2345; 29, (1967) 2181.

6) K. Wegener: J. inorg. nucl. Chem. 29, (1967) 1847.

7) K. F. Jahr und J. Fuchs: Angew. Chem. 78, (1963) 725.

8) N. Ingri: Svensk. Kem. Tidskr. 75, (1963) 199.

9) J. Lefebvre: J. Chim. Physique 54, (1957) 567.

10) J. Lefebvre: C. R. Hebd. Séances Acad. Sci. 241, (1955) 1295.

11) G. Carpéni: Bull. Soc. Chim. France 1955, 1327.

12) H. Steinberg und D. Hunter: Ind. Eng. Chem. 49, (1957) 174.

13) H. Ross: Diplomarbeit, Freie Universität Berlin 1970.

14) T. Perkins und J. Crowell: J. Amer. Chem. Soc. 78, (1956) 6016.

15) D. W. Tanner und T. C. Bruice: J. Amer. Chem. Soc. 89, (1967) 695[illegible]

16) C. L. Christ: Amer. Mineralogist 45, (1960) 334.
J. O. Edwards und V. Ross: J. inorg. nucl. Chem. 15, (1960) 329.

17) C. K. Ingold: "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Cornell University Press, Ithaca, New York (1953), Seite 346.

18) E. Muetterties: "The Chemistry of Boron and its Compounds", Wiley & Sons, New York (1967), Seite 180.

19) G. Heller und H. Ross: Z. Naturforsch. 31b, (1976) 714.

20) G. Heller: J. inorg. nucl. Chem. 30, (1968) 2743.

21) J. W. Wilson: J. Chem. Soc., Dalton Trans. 1973, 1628.

22) M. F. Lappert: Chem. Rev. 56, (1956) 959.

23) R. C. Mehrotra und G. Srivastava: J. Indian Chem. Soc. 39, (1962) 526.

24) G. Heller: J. Nonmetals 2, (1974) 103.

25) Organikum, VEB Deutscher Verlag der Wissenschaften Berlin, 7. Auflage (1967),
a) Seite 616 b) Seite 627 c) Seite 615.

26) Landolt-Börnstein: "Physikalisch-Chemische Tabellen II", 5. Auflage, Julius Springer-Verlag, (1923), Seite 991.

27) G. Brauer: "Handbuch der präparativen anorganischen Chemie", Ferdinand Enke-Verlag, 2. Auflage, Band 1, Stuttgart 1960, Seite 707.

28) K. F. Jahr und J. Fuchs: Z. analyt. Chem. 176, (1960) 269.

29) L. B. Magnusson: J. inorg. nucl. Chem. 33, (1971) 3602.

30) W. Eysenbach: Diplomarbeit, Freie Universität Berlin, 1970, Seite 19.

31) M. G. Valyashko: Jenaer Rundschau 14, (1969) 3.

32) C. E. Weir: J. Res. Nat. Bur. Stand 70A, (1966) 153.

33) K. Frey und E. Funk: Z. Naturf. 27b, (1972) 101.

34) G. Heller und A. Giebelhausen: J. inorg. nucl. Chem. 35, (1973) 3511.

35) G. Heller: Fortschr. Chem. Forschung 15, (2), (1970),
a) Seite 254 b) Seite 252 c) Seite 261.

36) J. Meisenheimer: A 449, (1926) 213.

37) L. Horner und H. Hoffmann: B 91, (1958) 45.

38) W. H. Zachariasen und H. A. Plettinger: Acta Cryst. (Copenhagen) 16, (1963) 376.

39) J. A. S. Smith und R. E. Richards: Trans. Faraday Soc. 48, (1952) 307.

40) A. A. Silvidi und J. W. McGrath: J. Chem. Phys. 30, (1959) 1028.

41) W. H. Zachariasen: Z. Krist., Min., Petrogr., Abt. A 98, (1937) 266.

42) K. C. Lal und H. E. Petch: J. Chem. Phys. 43, (1965) 178.

43) N. F. Hall und M. R. Sprinkle: J. Am. Chem. Soc. 54, (1932) 3469.

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Heller durchgeführt.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Dr. G. Heller für die Anregung zu dieser Arbeit, für sein Interesse, seine stete Diskussionsbereitschaft und wertvollen Ratschläge, die beim Fortgang der Dissertation eine große Hilfe waren, herzlich danken.

L e b e n s l a u f

Ich wurde am 26. Mai 1944 in Bad Landeck/Schlesien als Sohn des Ehepaares Hans und Gerda Bichowski geboren.

Am 1. September 1950 wurde ich in die 8. Grundschule Wedding eingeschult und wechselte am 1. April 1956 zur I. O.W.Z. (Lessing-Gymnasium) in Wedding über, wo ich am 15. Februar 1963 das Abitur bestand.

Im folgenden Sommersemester begann ich an der Freien Universität Berlin Chemie zu studieren. Am 10. Juli 1968 legte ich das Vordiplom, im Juli/August 1971 die mündliche Diplomprüfung ab. Die Diplomarbeit unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Heller am Institut für Anorganische Chemie der Freien Universität Berlin war am 10. März 1972 fertiggestellt. Seitdem arbeite ich an der vorliegenden Dissertation.

Am 1. April 1972 begann ich eine Tätigkeit als Teilzeitassistent, und am 1. April 1974 erhielt ich eine Anstellung als wissenschaftlicher Assistent im oben genannten Institut, wo ich in verschiedenen Praktika eingesetzt war.

Dissertationsdruck Fred Höpfner 312 88 85
Pestalozzistr. 106 (Ecke Bleibtreustr.) 1 Berlin 12 313 81 98